

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 844.089

Classif. internat. :



N° 1.287.367

C 10 I — C 10 m

Perfectionnements apportés aux esters métalliques ampholytiques et aux procédés pour leur préparation.

Société dite : KOPPERS COMPANY, INC. résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 16 novembre 1960, à 15^h 59^m, à Paris.

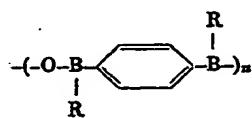
Délivré par arrêté du 5 février 1962.

(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 11 de 1962.)

(*Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 17 novembre 1959, sous le n° 853.555, aux noms de MM. Bernard RUDNER et Mead Stephen MOORES.*)

L'invention est relative à de nouveaux électrolytes organiques polymères et non-polymères; et elle concerne, plus particulièrement, de nouvelles bétaines du type ester métallique intramoléculairement et intermoléculairement condensées, ainsi qu'un nouveau procédé pour la préparation desdites nouvelles bétaines.

Au cours de ces dernières années, des esters de métaux et de métalloïdes ont acquis une importance industrielle croissante comme lubrifiants, agents d'addition et matériaux résistant à la chaleur. Les esters connus de ce type présentent en commun l'inconvénient d'être facilement hydrolysables. Ainsi, les borates organiques simples, intéressants comme agents d'addition pour combustibles, seraient beaucoup plus intéressants encore s'ils étaient moins facilement hydrolysables. Les substances dites « polymères minéraux » du bore et de l'aluminium, par exemple :



feraient l'objet d'une demande bien plus importante comme matériaux résistant à la chaleur pour fusées s'ils ne s'hydrolysent pas à peu près instantanément.

On a trouvé, ce qui constitue une découverte tout à fait inattendue, de nouveaux esters ionisables contenant soit du bore, soit de l'aluminium qui, même après vingt-quatre heures en solution aqueuse, sont récupérables tels quels. Cette résistance au clivage par hydrolyse est surprenante, étant donné que les esters ionisables connus jusqu'à présent, par exemple le tétraméthoxyborate de sodium, sont immédiatement convertis, sous l'action de l'eau, en sels minéraux et alcooliques.

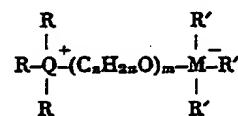
La nouvelle réaction de transestérification métal-

thétique conformément à l'invention fournit une possibilité de procédé pour la préparation d'esters de bétaines, aussi bien monomères que polymères, du bore ou de l'aluminium. Les produits visés par l'invention, qui sont remarquablement efficaces comme agents antistatiques, sont les premiers esters de bétaines connus dans lesquels le bore ou l'aluminium est l'élément chargé négativement. Les nouveaux matériaux polymères possèdent une autre caractéristique tout à fait originale : ce sont les premières bétaines polymères connues dans lesquelles les deux types d'atomes chargés se trouvent dans la chaîne axinale du polymère.

Un but de l'invention vise donc à l'établissement d'une nouvelle catégorie de composés chimiques, aussi bien polymères que non-polymères, possédant une structure bétaine commune et qui sont intéressants, entre autres applications, comme agents antistatiques.

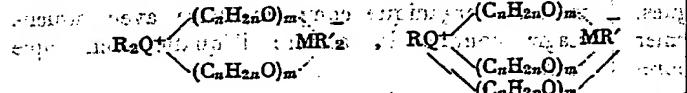
Un autre but de l'invention vise à l'établissement d'un nouveau procédé de transestérification métathétique permettant de préparer ces nouvelles bétaines.

Conformément à l'invention, on a découvert de nouvelles et intéressantes bétaines correspondant à la formule générale développée suivante :

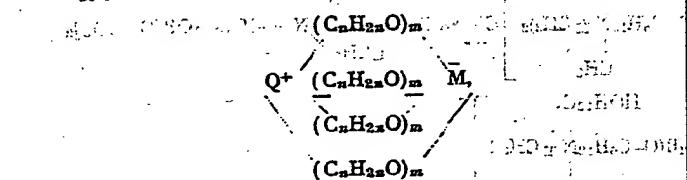


Dans la formule ci-dessus et dans les formules qui seront données plus loin (à défaut de spécification contraire), Q est un atome d'azote ou de phosphore rendu quaternaire et M est un atome de bore ou d'aluminium tétracolavent négativement chargé; n est un nombre entier possédant une valeur de 1 à 6 et m est un nombre entier possédant une valeur de 1 à 25; le substituant R est un

radical aliphatique comportant de 1 à 20 atomes de carbone, bénzyle, aminoacyle, alcacylaminocalcoyle, $-(C_nH_{2n}O)_mH$, $-(C_nH_{2n}O)_mMR^3$ et $[-(C_nH_{2n}O)_mMR^3]Y^+$; R' est hydrogène, alcoxy inférieur, $-(C_nH_{2n}O)_mQR_3$ ou $[-(C_nH_{2n}O)_mQR_3]X^-$; si l'on considère R et R' collectivement avec le Q et le M sur lesquels ils jouent respectivement le rôle de substituants, ils forment un hétérocycle du groupe constitué par :



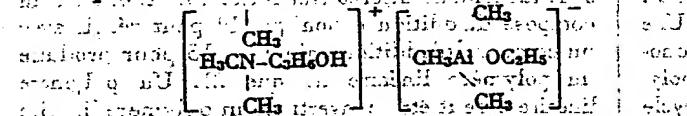
et :



selon que un, deux ou trois jeux de substituants R et R' réagissent l'un sur l'autre. Y⁺ représente le cation du « métalate » utilisé comme matière première et X⁻ représente l'anion du « sel d'onium » utilisé au cours de la réaction de préparation.

La nature des produits visés par l'invention pourra être plus clairement comprise en se référant au dessin ci-annexe.

Le dessin ci-annexé montre les structures des produits possibles résultant de la réaction du chlorure de tétrakis-(2-hydroxyéthyl)aminionium avec du tétraméthoxyborate de sodium. Comme on peut le constater, la réaction initiale entre le sel d'onium 1 (ou « sels similaires » énumérés plus loin dans le tableau A) et le « sel du type métalate » 2 (ou « sels similaires » énumérés plus loin dans le tableau B) est une méthatèse qui aboutit à l'obtention du sel simple Y⁺X⁻ et du « sel non condensé dit « oniumate » 3. Le « sel 3 » n'est isolable que dans des conditions spéciales. Dans les conditions ordinaires de conduite de la réaction, la majeure partie du sel non condensé 3 réagit intramoléculairement pour donner, comme premier produit soit le monométhoxyborate simple 4, soit son composé d'addition avec Y⁺ X⁻. Si Q et M ne possèdent chacun, fonctionnellement, qu'un seul degré de condensation, comme ce serait le cas en utilisant un sel tel que :



les seuls produits qu'il serait possible d'obtenir à des températures raisonnables seraient les analogues de 4 et de 5. Mais étant donné que le sel du type

métalate utilisé comme matière première est toujours tétrafonctionnel, de nouveaux stades de condensation peuvent se produire, lorsque les conditions de réaction deviennent de plus en plus dures, ainsi qu'on l'expliquera plus loin.

Dans le cas où Q possède au moins deux groupes transestérifiables (dans l'exemple du dessin, il possède quatre groupes transestérifiables), il peut se produire à la fois une condensation intramoléculaire et une condensation intermoléculaire lors de l'élimination de la mole suivante d'alcool pour donner à la fois le produit monomère 10 et le produit polymère essentiellement linéaire 6. Si le groupe hydroxyle du radical hydroxylalcoyle est éloigné de plus de deux atomes de carbone de Q, le produit linéaire 6 sera largement prédominant par suite des empêchements stériques pour la formation d'un cycle à 12 maillons. Mais, lorsque les groupes hydroxyle ne sont éloignés que de 1 ou 2 atomes de carbone de l'atome Q, la formation de cycles à 6-8 maillons apparaît comme favorisée par rapport à la constitution de configurations linéaires.

Lors de la perte ultérieure d'alcool par condensation, le polymère linéaire 6 peut être converti en un polymère ramifié 7 dans lequel les chaînes latérales s'étendent à partir de l'atome d'azoté (et qui est désigné sur le dessin comme étant le « polymère ramifié, type I »), en un polymère ramifié 8 dans lequel les chaînes latérales s'étendent à partir de l'atome de bore (et qui est désigné sur le dessin comme étant le « polymère ramifié, type II »), ou en un macrocycle 9.

Le produit monomère 10 peut (dans l'exemple représenté par le dessin et dans le cas d'autres sels d'onium tétrafonctionnels) subir ultérieurement une condensation intramoléculaire pour former un produit monomère 11 et un produit monomère 13. Le produit monomère 11 est capable de subir une condensation intermoléculaire pour former un polymère linéaire 12 (structure non représentée sur le dessin). Les structures 10, 11 et 13 sont représentées dans la formule générale en indiquant que les substituants R et R' individuels sont considérés collectivement avec les atomes Q et M sur lesquels ils sont des substituants représentatifs pour former un hétérocycle correspondant à ces structures. La structure particulière formée dépend du degré de transestérification, c'est-à-dire du nombre d'ensembles de R + R' qui réagissent mutuellement.

On a souligné que les nouveaux produits de condensation visés par l'invention peuvent former des composés d'addition du type représenté par le composé 5 sur le dessin. Il est possible aussi, lors d'une condensation ultérieure du produit 10, qu'il se forme des composés d'addition ou des sels ioniques avec les ions X⁻ ou Y⁺. Ces sels sont illustrés sur le dessin par les composés 14 et 15 et peuvent

être écrits sous la forme de la formule générale donnée plus haut en y remplaçant le substituant R¹ par $(C_nH_{2n}O)_mMR'_3$ Y⁺ et le substituant R¹ par $(C_nH_{2n}O)_mQR'_3X^-$, groupes dans lesquels le cation Y⁺ ou l'anion X⁻ s'associe à la molécule pour compenser l'excès de charge négative ou positive présente sur la chaîne axiale de la molécule. Lorsque la métathèse initiale est effectuée dans des conditions qui favorisent une séparation complète du sel X⁺Y⁻ à partir du produit 3 ou de ses analogues, il existe une tendance relativement faible à former des composés d'addition ioniques des types représentés par 5, 14 ou 15.

CH₃ N-[C₆H₁₂OB(OCH₃)₃]₂ Na⁺ + (CH₃O)₂B(O-C₆H₁₂N±CH₃)₂ Cl-NaCl → CH₃ N-[C₆H₁₂OB(OCH₃)₃]₂ Na⁺ + (CH₃O)₂B(O-C₆H₁₂N±CH₃)₂

Lorsqu'une proportion appréciable de sel Y⁺X⁻ initialement formé ne peut pas être séparée du produit organique de métathèse non condensé, comme dans l'exemple 3, dans lequel il reste de l'iode de sodium parce que ce sel est soluble, il se forme tous les trois types de composés d'addition organiques ioniques. Les composés d'addition ioniques équilibrés, par exemple 5, constituent le type le plus stable et ne sont altérés que par sublimation ou par réaction chimique.

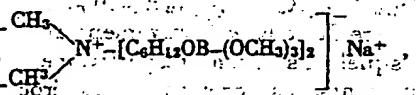
Jusqu'à un certain point, la formation de composés d'addition ioniques équilibrés et non équilibrés dépend de la nature des sels d'onium et des métalates utilisés comme matières premières. Si X⁺ et Y⁻ sont choisis de telle manière qu'ils représentent

CH₃ N-[C₆H₁₂OB(OCH₃)₃]₂ + CH₃ N-[C₆H₁₂OB(OCH₃)₃]₂ → CH₃ N-[C₆H₁₂OB(OCH₃)₃]₂ + CH₃ N-[C₆H₁₂OB(OCH₃)₃]₂

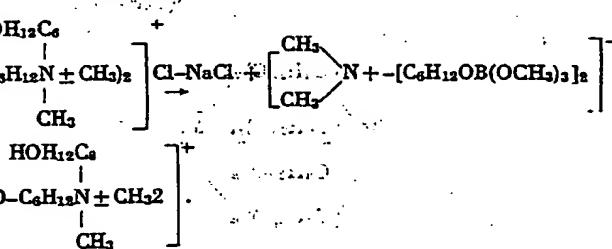
Le produit monomère 10 est capable de subir une condensation intermoléculaire pour former des polymères possédant des « segmères » à cycle unique, tels qu'un polymère linéaire 16, un polymère ramifié 17, un polymère ramifié 18, et un macrocycle 19. La structure des polymères 17, 18 et 19 n'est pas représentée dans le dessin. La formation d'un polymère réticulé 20 peut aussi se produire. Une condensation intermoléculaire du produit monomère 10 a aussi pour résultat la formation de polymères contenant des « segmères » à double cycle tels que le polymère linéaire 21, le polymère ramifié 22, le macrocycle 23 et le polymère réticulé 24 (structure non représentée sur le dessin).

Le degré de condensation intermoléculaire et le

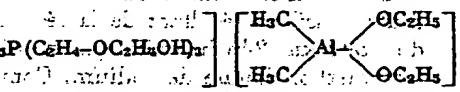
présenté par 5, 14 ou 15. En outre, dans de telles conditions, un type quelconque de composé d'addition du type à « charge non équilibrée », par exemple :



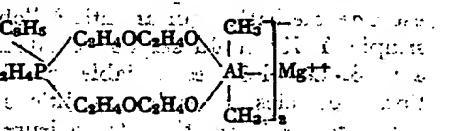
tend, dans toute la mesure du possible, à trouver une molécule organique complémentaire avec laquelle réagir comme le montre l'équation chimique suivante :



respectivement l'anion d'un acide plus faible que H⁺MR'₄⁻ et le cation d'une base plus faible que [RaQ(C_nH_{2n}O)_mH]⁺OH⁻, alors il est vraisemblable qu'il se formera aussi bien des composés d'addition ioniques équilibrés et non équilibrés. Si, en outre, le sel d'onium et le métalate possèdent un degré de fonctionnalité différent, comme dans le cas du sel :



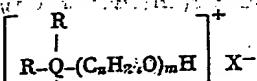
une transestérification conduira à des produits contenant des quantités appréciables des composés d'addition non équilibrés, tels par exemple que :



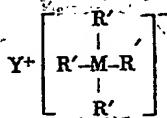
degré de condensation intramoléculaire, qui déterminent la structure du produit obtenu, dépendent dans une large mesure des conditions de réaction choisies, comme on le verra plus loin d'une manière détaillée. Ainsi, dans certaines conditions, un grand nombre des nouveaux produits visés par l'invention sont facilement interconvertibles. Par exemple, un composé d'addition cationique 14 peut réagir avec un composé d'addition anionique 15 pour produire un polymère linéaire tel que 21. Un polymère linéaire 6 peut être converti en un polymère linéaire 16 ou en un polymère linéaire 12 par une nouvelle condensation. En éliminant de l'alcool à partir d'un composé d'addition équilibré 5, il est possible de préparer un composé d'addition cationique 14 et

Un composé d'addition anionique 15. La plupart des produits visés par l'invention s'obtiennent sous la forme de mélange et, par suite de leur compatibilité, ils sont utilisables tels quels.

Les composés visés par l'invention sont préparés en faisant réagir, dans un liquide organique inerte, un sel d'onium qui possède la formule suivante :



avec un sel du type métalate possédant la formule suivante :



Dans ces formules, Q, M, m et n ont les significations qui ont été données plus haut à propos des composés visés par l'invention. R est un radical aliphatique comportant de 1 à 20 atomes de carbone inclusivement, ou des groupes benzyle, aminoalcoyle, alcanoylamoalcoyle et $-(C_2H_2O)_nH$. R' est un hydrogène ou un alcoxy inférieur. Les matières premières utilisables pour préparer les nouveaux produits, conformément à l'invention, les sels d'onium et les métalates, sont ou bien faciles à

trouver dans le commerce, ou bien faciles à préparer à partir de produits chimiques du commerce. De nombreux sels d'onium utilisables peuvent être facilement obtenus en transformant en composés quaternaires des amines ou phosphines du commerce. Les limites sus-spécifiées en définissant la fraction organique des sels d'onium sont imposées par des considérations d'empêchement stérique ou de basicité. Ainsi, la triphénylamine est le siège d'un empêchement stérique trop puissant ou, dans un sens plus classique, est insuffisamment basique pour pouvoir être transformée en composé quaternaire par une halohydrine. La phosphine correspondante, la triphényl-phosphine, peut être facilement transformée en composé quaternaire, mais le produit ne peut pas subir la réaction de transestérification métathétique conformément à l'invention. Un grand nombre de métalates peuvent être préparés par des réactions telles que celles décrites par H.C. Brown et E.J. Meade, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3614 (1956).

On trouvera dans le tableau A ci-dessous une liste de sels d'onium typiques utilisables, classés par nom et par structure; une liste de métalates est donnée ensuite dans le tableau B, de la même manière. Les sels du tableau A réagissent avec ceux du tableau B de la manière représentée sur le dessin ci-annexé et décrite en détail dans les exemples qui se trouvent plus loin.

TABLEAU A
Composés d'onium adéquats

Nom	Structure
1. Chlorure de triméthyl-2-hydroxyéthylammonium...	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$
2. Bisulfate de diallyl-bis-(2-hydroxypropyl)ammonium.	$\left[(\text{CH}_2 : \text{CH CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2)_2 \right]^+ \text{HSO}_4^-$
3. Fluorure de benzyl-tris-(5-hydroxyamyl)ammonium.	$\left[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3 \right]^+ \text{F}^-$
4. Chlorure de tétrakis-(2-hydroxypropyl)phosphonium	$\left[\text{P}(\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2)_4 \right]^+ \text{Cl}^-$
5. Phosphate de tri-(benzyl-diméthylhydroxyméthyl-phosphonium)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PCH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+ \text{PO}_4^{3-}$
6. Perchlorate de tétrakis-(2-hydroxyéthyl)ammonium.	$\left[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4 \right]^+ \left[\text{ClO}_4^- \right]$

TABLEAU A (Suite)

Nom	Structure
7. Bromure de céthyltris-(2-hydroxybutyl)phosphonium	$[n\text{-C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3)_3]^+ \text{Br}^-$
8. Trichloracétate de méthyl-3-(oléoyloxy)propyl-bis-(3-hydroxypropyl)ammonium	$[\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]^+ [\text{Cl}_3\text{CCO}_2^-]$
9. Sulfate de tétrakis-(2-hydroxyéthyl)diméthyléthylénediammonium	$[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]^+ \text{SO}_4^-$
10. Iodure d'éthylène-bis-(diéthyl)-(2-hydroxypropyl)ammonium	$[\text{HOCHCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]^+ \text{I}^-$
11. Chlorure de N,N'-bis-(4-hydroxybutyl)-pyrrolidinium	$[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]^+ \text{Cl}^-$
12. Tosylate de 3-(octadécylamino)propyl-tris-(2-hydroxyéthyl)ammonium	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3^-]$
13. Sulfate de N,N'-bis-(2-hydroxypropyl)pipérazinium	$[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]^+ \text{SO}_4^-$
14. Bromure de phénylbenzyl-bis-(hydroxyéthyléthoxyéthoxy)phosphonium	$[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]^+ \text{Br}^-$
15. Méthosulfate de di-(2-éthylhexyl)-bis-(hydroxy-pentaéthoxyéthyl)ammonium	$[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$
16. Bromure de di-n-butyl-(2-hydroxyéthyl)-(2-hydroxy-propyl)phosphonium	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]^+ \text{Br}^-$

— TABLEAU B —

Structure	Nom
CH_3	1. Éthoxyhydroborate de lithium
CH_3	2. Amyltriéthoxyaluminat de lithium
CH_3	3. Triisopropoxyhydroborate de magnésium
CH_3	4. Borohydride d'aluminium
CH_3	5. Tétraméthoxyaluminat de potassium
CH_3	6. Tri-t-butoxyhydroaluminat de sodium
CH_3	7. Triphénylméthoxyborate de calcium
CH_3	8. Diméthoxyéthyléniodioxaborate de potassium
CH_3	9. Triphénoxyhydroaluminat de sodium

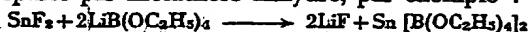
Etant donné que les bétaines visées par l'invention sont formées comme résultat de la transestérification conformément à l'invention entre le cation onium et l'anion métalate, la nature de l'anion X^- qui est associé avec le sel d'onium et celle du cation Y^+ qui est associé avec le métalate est sans importance. Le choix des réactifs préférés, et, par conséquent, les valeurs respectives de X^- et Y^+ , est dicté

jusqu'à un certain point par la disponibilité, dans le commerce, des matières premières utilisées : sel d'onium et métalate. La facilité de manipulation et la facilité d'élaboration du produit exercent aussi une certaine influence sur ce choix.

Les sels du type halogénures d'onium sont les plus faciles à se procurer bien que, ainsi qu'on peut le voir dans le tableau A et dans les exemples,

le procédé établi conformément à l'invention donne également de bons résultats lorsque l'anion X^- est autre qu'un halogénure. Des exemples typiques, mais non limitatifs, d'anions X^- organiques et minéraux sont les suivants : acétate, phosphate, diéthylphosphate, benzylphosphonate, diphenylphosphinate, sulfate monocétyle, méthylsulfonate, hexafluorophosphate, bisulfate, thiosulfate, tétrafluorosilicate, tétrafluoroborate, sulfate, nitrate et analogues.

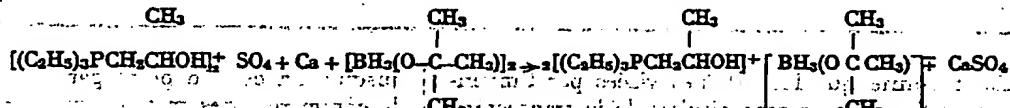
Si l'on désire des produits exempts de composés d'addition ioniques, on a découvert qu'il est désirable de choisir X^+ et Y^+ tels qu'ils soient capables de former, au cours de la réaction métathétique, des électrolytes Y^+X^- insolubles dans des solvants organiques simples. Dans ce cas, le sel résultant Y^+X^- dérive théoriquement de l'acide fort H^+X^- et de la base forte Y^+OH^- , tous deux de force ionique approximativement égale et de préférence plus forts que les acides et bases correspondants, respectivement $H^+MR^-_4$ et $[R_3Q(C_nH_{2n}O)_mH]^+OH^-$. Il est donc préférable que X^- soit l'anion d'un acide fort, par exemple halogénure, nitrate, phosphate, trifluoroacétate et analogues. Dans ce cas, il est également avantageux, mais non nécessaire, de choisir Y^+ parmi les métaux des groupes IA et 2A de la classification périodique, c'est-à-dire parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux tels que sodium, potassium, lithium, calcium, baryum, strontium, magnésium et analogues. Des sels métalliques dans lesquels Y^+ est un métal autre que ceux des groupes IA et 2A peuvent être facilement préparés par métathèse anhydre, par exemple :



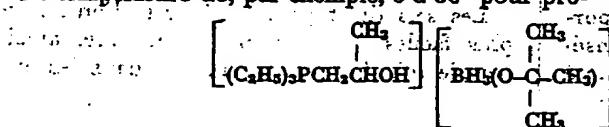
D'autres exemples de cation Y^+ utilisable sont zinc, plomb, germanium, zirconium, mercure, gallium, cadmium et analogues.

En préparant les composés conformément à l'invention, il est généralement adéquat de mettre en contact le sel d'onium avec un métalate dans un liquide organique inerte, de permettre à la réaction de s'effectuer jusqu'à ce qu'elle soit complète, puis de recueillir le produit, les produits ou les mélanges de produits résultants en mettant en œuvre des techniques de laboratoire classiques.

Le milieu organique liquide utilisé pour effectuer



Si l'on désire une condensation simple, on peut maintenir soigneusement le mélange réactionnel à une température de, par exemple, 0 à 50° pour pro-

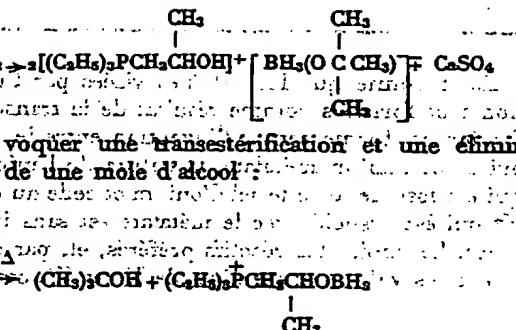


la réaction doit être un liquide organique inerte anhydre tel que des hydrocarbures, par exemple téraline, benzène, cyclohexane, xylène, décane et analogues; des halogénohydrocarbures tels que chloroforme, bromobenzène et analogues; des éthers tels que éther diméthyle, tétrahydrofurane, dioxane, éther diméthyle du diéthylenglycol et analogues; des liquides azotés, polaires, tels que pyridine, acetonitrile et diméthylformamide. On doit maintenir des conditions anhydres au cours de la métathèse et de la transestérification.

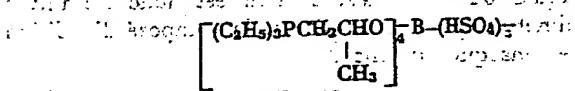
Le milieu liquide préféré conformément à l'invention est l'alcool $R'OH$ dans lequel R' est la fraction alcoyle du groupe alcoxy inférieur qui doit former l'alcool éliminé au cours de la transestérification. Par exemple, si l'anion métalate est un tétraméthoxyborate, de l'alcool méthyle se trouvera éliminé au cours de la transestérification et le milieu liquide préféré est de l'alcool méthyle. Il n'est pas recommandé d'utiliser des alcools autres que ceux qui se trouvent éliminés au cours de la réaction métathétique particulière de transestérification que l'on effectue, étant donné que de tels alcools ne sont pas inertes à l'égard des réactifs ni des produits et que la transestérification aboutit à la formation d'un mélange à l'équilibre avec le solvant.

L'ordre d'addition des réactifs n'est pas critique. Toutefois, pour plus de commodité, il est quelquefois avantageux d'ajouter une solution du sel d'onium dans le liquide organique inerte à une solution similaire du métalate.

La température de réaction peut se trouver comprise entre la température de l'azote liquide (-195°) et la température de reflux du solvant particulier utilisé. Donc en pratique, on peut faire varier la température utilisée entre -195° et environ 250° . La température choisie pour une réaction donnée quelconque est déterminée dans une large mesure par la nature du produit désiré. Ainsi, si l'on désire obtenir un sel du type onium-ate non condensé pur dans lequel aucun autre R' n'est un résidu alcool et dans lequel un R' seulement est alcoxy, on peut mélanger, à la température ordinaire, des suspensions de chacun des réactifs dans du dioxane, par exemple; la réaction s'effectuera alors selon l'équation suivante :



Un chauffage prolongé provoque la formation d'un sel complètement condensé, par exemple :



Le mode opératoire décrit plus haut n'aboutira pas facilement à l'obtention d'un produit pur; il n'est d'ailleurs généralement pas nécessaire, en vue d'atteindre les buts que se propose l'invention, d'obtenir un produit pur. Étant donné que des sels non condensés sont plus stables lorsqu'au moins un R' est un hydrogène et quand le radical alcoylène R est ramifié à hauteur du carbone qui porte un oxygène, il en résulte que la préparation de sels tels que $[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4]$, $[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]$ et de son produit de transestérification simple, c'est-à-dire $(\text{OHC}_2\text{H}_4)_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{OB}(\text{OCH}_3)_3$, exige un malaxage moins poussé et des températures plus basses que celle des produits correspondants susmentionnés. Il va de soi que le degré d'élévation de la température et la durée du temps de chauffage sont fonction l'un de l'autre. On maintiendra de préférence les réactifs à la température la plus basse pour laquelle la réaction s'effectue de manière satisfaisante jusqu'à ce que la perte de poids indique que le nombre désiré de moles d'alcool a été éliminé. D'une manière générale, pour obtenir le degré de condensation maximum le mieux est de chauffer le mélange réactionnel (après filtration pour éliminer le sel minéral) jusqu'à poids constant à une température d'environ 125-250°.

La réaction s'effectue bien sous la pression atmosphérique, bien que l'on puisse travailler à des pressions inférieures ou supérieures à la pression atmosphérique. Il est souvent adéquat de travailler sous vide car on facilite ainsi l'élimination de l'alcool qui est, dans la plupart des cas, le second produit de la nouvelle transestérification conformément à l'invention. A titre de variante, l'alcool formé peut être éliminé, si on le désire, en faisant passer au travers du mélange réactionnel un courant d'un gaz inerte tel que de l'azote sec. (Si tous les substituants R' sont des atomes d'hydrogène, c'est de l'hydrogène et non de l'alcool qui se séparera au cours de la transestérification.) L'importance de l'abaissement de pression nécessaire dépend de la nature des matières premières et de celle du produit désiré. Ainsi, lorsque le produit désiré est un condensat inférieur d'un sel du type onium-ate dans lequel les deux composés utilisés comme matières premières possèdent le même degré de fonctionnalité (c'est-à-dire des produits des types 10 et 11 du dessin), l'utilisation d'un léger vide, de l'ordre de 200 mm de Hg, est avantageuse. Mais si l'on désire convertir le condensat simple 3 en un haut polymère, il est désirable d'utiliser un vide relativement élevé, par exemple de 1 à 75 mm de Hg. Un vide

également élevé est utile lorsqu'on travaille avec les composés d'addition cationiques et anioniques non équilibrés, moins stables.

Le rapport molaire des réactifs n'est pas critique, mais il agit jusqu'à un certain point sur la nature des produits que l'on peut obtenir. Pour obtenir des produits possédant un degré de pureté maximum, il est désirable d'utiliser des proportions sensiblement stoechiométriques, basées sur le degré de conversion désiré. Ainsi, pour convertir :

$[(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$ en $[(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OAl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$, il est préférable de mettre en œuvre des quantités équimolaires. Pour convertir :

$[(\text{CH}_2)_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$ en $[(\text{CH}_2)_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{O}]_4\text{Al}^- \text{Cl}_3^+$, le rapport stoechiométrique est de 4 moles de composé onium pour une mole de métalate.

Le temps de réaction nécessaire pour produire les nouveaux composés conformément à l'invention à partir des substances intermédiaires appropriées dépend des conditions de température, pression, rapport molaire, intensité de contact, et de variations opératoires intrinsèques que saisit facilement l'homme de l'art. La réaction de métathèse est à peu près instantanée si le sel Y^+X^- formé est insoluble dans le milieu organique particulier choisi, mais en vue d'aboutir aux rendements maximum il est conseillé d'agiter le mélange pendant deux à quatre heures à la température de réaction désirée. Ainsi qu'on l'a déjà indiqué, la meilleure façon de mesurer le temps nécessaire pour la condensation consiste à déterminer la perte de poids du mélange réactionnel.

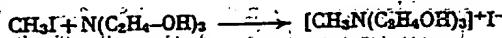
Ci-dessous sont donnés différents exemples non limitatifs destinés à permettre de mieux faire comprendre les modalités de mise en œuvre de l'invention.

Exemple 1. — Dans des conditions anhydres, on ajoute goutte à goutte 103,9 g de borate de triméthyle à une solution agitée de 54 g de méthoxyde de sodium sec dans 250 ml de méthanol absolu. Il se produit une précipitation immédiate. On filtre le mélange réactionnel en l'absence d'humidité et on le séche pour donner 148 g de tétraméthoxyborate de sodium (rendement 94 %). Le produit est un solide blanc très hygroscopique, P.F. 253-258°, soluble dans l'eau et le méthanol. Voici la réaction :



Exemple 2. — On traite, à 0°, 149,2 g de triéthanolamine dans 200 ml de méthanol avec 156,2 g d'iodure de méthyle. On abandonne le mélange au repos pendant une nuit puis on le filtre pour le débarrasser de 42,2 g d'iodhydrate de triéthanolamine (cristaux photosensibles). On évapore le filtrat sous vide pur pour obtenir 254,4 g d'une huile rouge qui, par Trituration avec de l'acétone suivie d'une

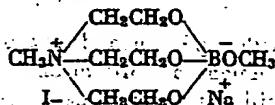
desiccation sous vide, donne 237,3 g d'une épaisse huile orange. Ceci représente un rendement de 81 % en iodure de méthyl-tris-(2-hydroxyéthyl) ammonium. (Analyse de l'iode : calculé 43,6 %; trouvé 43,8 %.) La réaction de formation d'un composé quaternaire correspond à l'équation suivante :



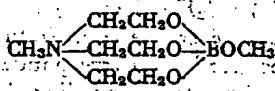
Le fait de conduire cette réaction en l'absence de solvant donne un plus fort rendement de produit plus riche en iodhydrate d'amine.

Exemple 3. — On mélange 29,4 g du produit obtenu dans l'exemple 2 dans 50 ml de méthanol sec avec 15,8 g du produit de l'exemple 1 dans 50 ml de méthanol. Le mélange réactionnel abandonné au repos pendant une nuit à -10° se retrouve sous l'aspect d'une solution limpide et incolore. On évapore cette solution sous vide à la température ordinaire. Le distillat est du méthanol ne contenant qu'une trace de $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$. Le résidu, pesant 35,7 g, apparaît sous la forme d'une mousse rigide écrasable en donnant une poudre blanche, P.F. 228-230° avec changement de coloration, et facilement soluble dans l'eau (avec une réaction alcaline). Bien que le produit contienne un équivalent d'iodure de sodium, un spectre de diffraction de rayons X révèle l'absence de ce composé comme tel, ainsi que l'absence de polymères. Une précipitation fractionnée en utilisant divers solvants ne parvient

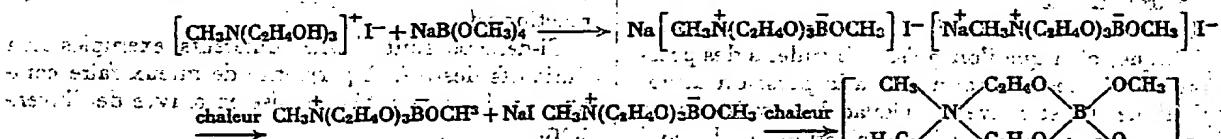
ni à éliminer ni à concentrer des substances organiques ou minérales, et l'on est donc conduit à admettre que le produit est le composé d'addition peu masqué suivant :



qui est relativement instable à la chaleur. Un chauffage du produit à 200-230° sous vide donne un sublimé de solide blanc cristallisé, P.F. 233-236° avec décomposition et sublimation. Les cristaux sont exempts d'halogénure, et sont solubles dans l'eau et le méthanol (réaction alcaline). On admet que la substance possède la structure suivante :

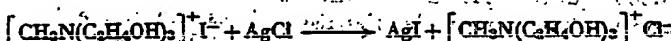


1-méthyl-5-méthoxy-1-aza-5-bora-4, 6, 11-trioxabicyclo-[3.3.3]undécane bétaine. Après avoir été maintenu à 230-240° sous vide pendant une heure, on convertit un échantillon de 5 g du composé d'addition incolore en 3,25 g de polymère vitreux non volatil qui n'est soluble que dans l'eau (0,67 g étant isolé sous forme de la bétaine bicyclique sublimée incolore). Il est vraisemblable que c'est la réaction suivante qui s'est produite :



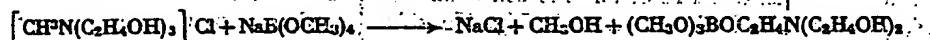
Exemple 4. — 100 g du produit de l'exemple 2, dissous dans le minimum d'eau désionisée, sont agités à reflux pendant quatre heures avec 59,3 g de chlorure d'argent fraîchement préparé, après quoi on refroidit et on filtre. Le filtrat et les eaux de lavage sont réunis, évaporés à sec sous vide;

on obtient 64,4 g (93,7 %) de chlorure de méthyl-tris-(2-hydroxyéthyl)ammonium se présentant sous forme de cristaux délicieux incolores, P.F. 181-190° et contenant 18,1 % de chlore (théorie 17,7 %). Réaction :

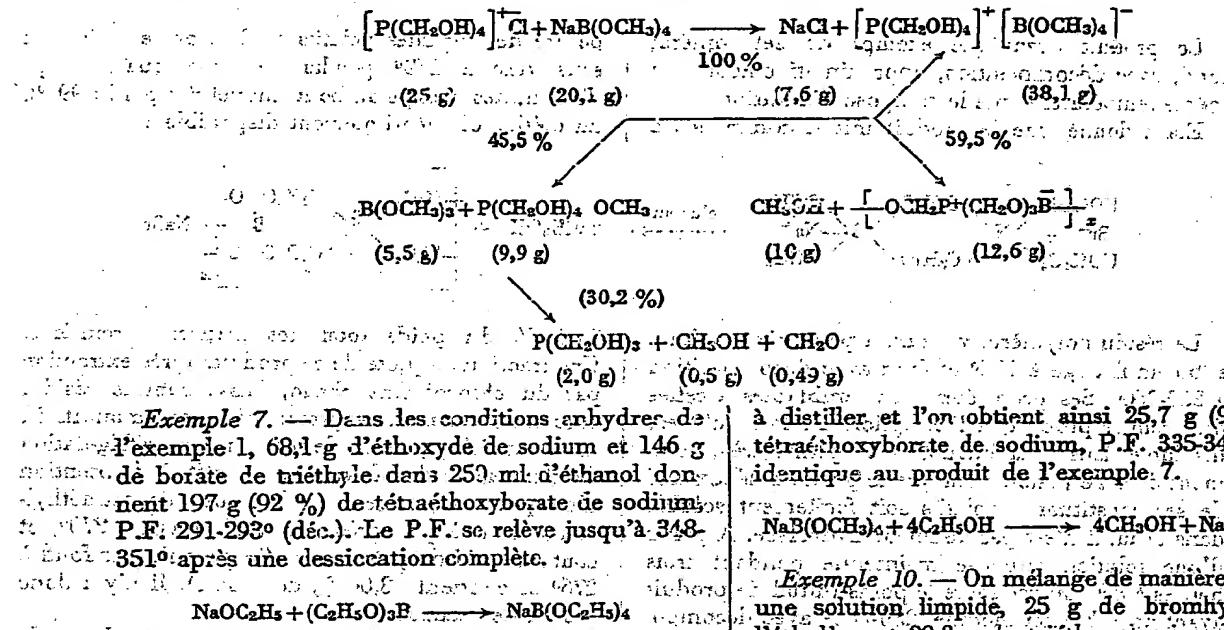


Exemple 5. — On mélange 20 g du produit de l'exemple 4 dans 50 ml de méthanol avec 15,8 g de borate de triméthyle dans 50 ml de méthanol, ce qui donne un précipité blanc immédiat. En filtrant, on obtient 5 g de chlorure de sodium (86 % de la théorie). Par évaporation des liqueurs de lavage (méthanol) et du filtrat réunis, effectuée à la

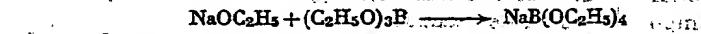
température ordinaire, on obtient, sous forme d'une gomme limpide et incolore, 26,5 g de 2-[méthyl-bis-(2-hydroxyéthyl)ammonium] éthoxytriméthoxybétaine brute, formule $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}^+ \text{C}_2\text{H}_4\text{OB}(\text{OCH}_3)_3$, établie par stoechiométrie. La réaction correspond à l'équation chimique suivante :



Exemple 6. — On ajoute goutte à goutte une solution de 20,7 g. du produit de l'exemple 1 dans 75 ml de méthanol à une solution agitée de 25,0 g. de chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium dans 75 ml de méthanol; cette addition s'échelonne sur vingt minutes à une température située juste au-dessous de la température de reflux. Le mélange résultant est rapidement refroidi et évaporé à sec sous vide à la température ordinaire. L'alcalinité du tétraméthoxyborate de sodium provoque une certaine destruction du sel de phosphonium (voir réactions ci-dessous), ce qui conduit à la formation d'une certaine proportion de borate.



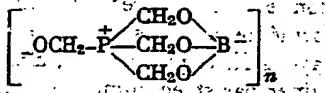
Exemple 7. — Dans les conditions anhydres de l'exemple 1, 68,1 g d'éthoxyde de sodium et 146 g de borate de triéthyle dans 250 ml d'éthanol donnent 197 g (92 %) de tétraéthoxyborate de sodium, de P.F. 291-293° (déc.). Le P.F. se relève jusqu'à 348-351° après une dessiccation complète.



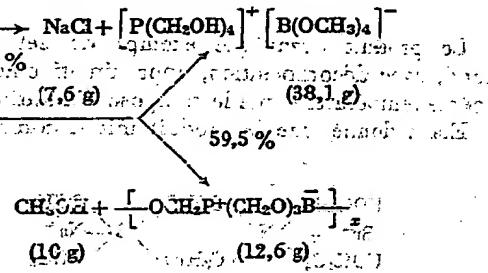
Exemple 8. — On ajoute en une seule fois, avec une vigoureuse agitation, 46,5 g. de tétraéthoxyborate de sodium dissous dans 350 ml. d'éthanol à une solution de 41,5 g. de chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium dans 100 ml. d'éthanol. Le précipité, après filtration et séchage sous vide, pèse 51 g. Il contient, réuni au solide obtenu par évaporation du filtrat, 69 % du rendement théorique du polymère de tétraalcoxyborate de phosphonium condensé, intrinsèquement similaire au produit principal de l'exemple 6. Comme dans l'exemple 6, la fraction restante du sel de phosphonium a été décomposée en produits solubles dans l'alcool.

Exemple 9. — On chauffe à reflux pendant quarante-cinq minutes 20 g de tétraméthoxyborate de sodium dans 200 ml d'éthanol absolu, puis on distille au travers d'une colonne à un plateau sous la pression atmosphérique jusqu'à ce que l'on ait recueilli 100 ml de distillat. On évapore à sec, sous vide le résidu contenu dans le ballon de l'appareil.

de triméthyle et de formaldéhyde, mais la majeure partie de la réaction s'effectue dans la direction désirée. Une évaporation laisse comme résidu vitreux brut, soluble dans l'eau, le tétraalcoxyb rate de phosphonium polymère brut :

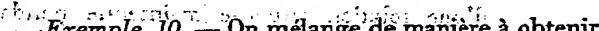


P.F. environ 1900, avec décomposition. D'après les données analytiques, la stoechiométrie des réactions peut s'écrire de la manière suivante :

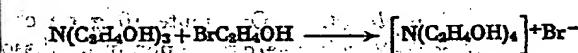


à distiller et l'on obtient ainsi 25,7 g (95 %) de tétrahydroxyborate de sodium, P.F. 33S-341° (déc.), identique au produit de l'exemple 7.

$$\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow 4\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaB}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$$

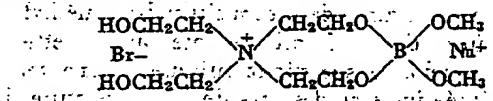


Exemple 10. — On mélange de manière à obtenir une solution limpide, 25 g de bromhydrine de l'éthylène et 29,8 g de triéthanolamine. Lorsqu'on a chauffé cette solution sur un bain-marie à vapeur pendant cinq heures, il se forme une suspension de cristaux que l'on tritue à froid avec 25 ml de méthanol; on filtre pour éliminer 4,7 g de bromhydrate de triéthanolamine, P.F. 178-184°. Le filtrat et les liquides de lavage réunis sont dilués avec 28 ml de chloroforme, refroidis et filtrés pour donner 37,3 g (68 %) de bromure de tétrakis (2-hydroxyéthyl)ammonium, qui apparaît sous la forme de cristaux délicieux incolores, P.F. 92-96° (Analyse du brome : trouvé 28,4 %; calculé 29,1 %).



Exemple 11. — On mélange à 20°, ce qui donne une solution limpide, 9,47 g du produit de l'exemple 1 dans 25 ml de méthanol et 16,5 g du produit de l'exemple 10 dans 25 ml de méthanol. Une évaporation rapide à sec de cette solution, d'ab rd à 15° environ, puis à la température ordi-

naire jusqu'à poids constant, donne 21,8 g d'une mousse vitreuse, P.F. 255-275° (déc.). Cette mousse est déliquescente, soluble dans l'eau (réaction alcaline) et soluble dans le méthanol fr. id. Étant donné que la présence du bromure de sodium formé ne peut pas être décelé par les méthodes aux rayons X, le produit est, ainsi qu'on peut le déterminer par stoechiométrie, constitué principalement par le composé d'addition du bromure de sodium avec la 6,6-bis-(2-hydroxyéthyl)-2,2-diméthoxy-1,3-dioxa-2-bora-6-azacyclooctane bétaine possédant la formule suivante :



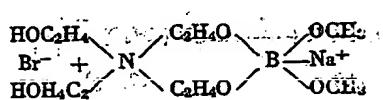
Un traitement avec une proportion stoechiométrique de nitrate d'argent précipite bien effectivement la quantité théorique de bromure d'argent, comme le montre la formule suivante :



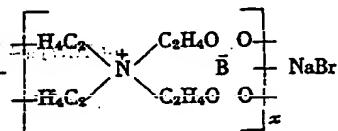
Le produit organique exempt de sel minéral fond, avec décomposition, approximativement à la même température que le composé d'addition.

Étant donné que le produit initial commence à

perdre des liquides volatils à 130°, on le maintient sous vide à 170° pendant environ quatre-vingt-dix minutes, temps au bout duquel il a perdu 99 % du méthanol théoriquement disponible :

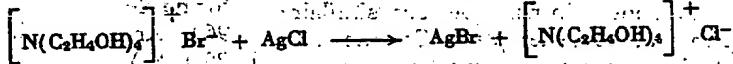


chaleur



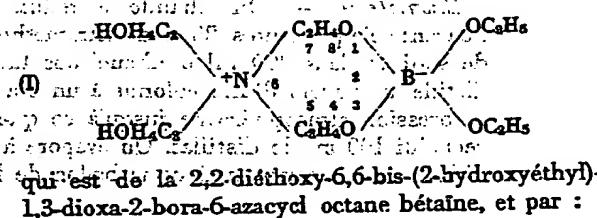
Le résidu polymère, vitreux, à peu près incolore, subit un frittage à 185° et fond avec décomposition à 250-260°. Ses propriétés sont semblables à celles du premier produit, à l'exception du fait qu'il est insoluble dans le méthanol et se gélifie très lentement dans l'éthanol. Bien que le produit débarrassé de ses constituants volatils soit facilement soluble dans l'eau, il n'est pas aisément hydrolysé. À partir d'une solution aqueuse maintenue pendant trois heures à 85°, on récupère le poids initial de produit ayant un P.F. non modifié (250-260° avec décomposition), mais un taux de solubilité dans le méthanol un peu plus grand que celui d'un échantillon de polymère non traité.

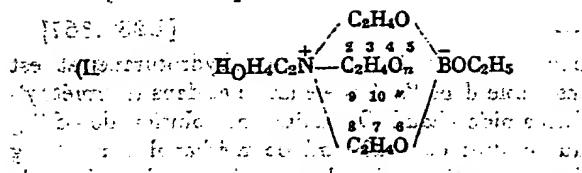
Exemple 13. — En mettant en œuvre le mode opératoire de l'exemple 4, 18,3 g de bromure de tétrakis-(2-hydroxyéthyl)ammonium et 14,3 g de chlorure d'argent donnent 14,2 g de chlorure de tétrakis-(2-hydroxyéthyl)ammonium sous forme de cristaux déliquescents incolores, ce qui représente un rendement de 93 % en produit d'un degré de pureté de 98 %.



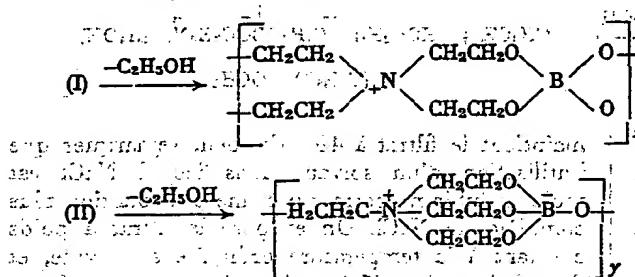
Exemple 14. — On ajoute 10 g de chlorure de tétrakis-(2-hydroxyéthyl)ammonium, dissous dans 50 ml d'éthanol absolu, à une solution chaude de 9,3 g de tétraoxyborate de sodium. Il se produit une précipitation immédiate. On abandonne le mélange au repos, à la température ordinaire, puis on le filtre et on obtient ainsi 23,6 g de NaCl (93 %). On évapore le filtrat sous vide à 65-70°, ce qui donne 11,4 g d'une mousse friable, sp. ntanément blanche; c'est, avec un rendement quantitatif, un

mélange de produits de condensation principalement constitué par :



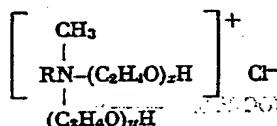


que l'on peut appeler 1-(2-hydroxyéthyl)-5-éthoxy-1-aza-5-bera-4,6,11-trioxabicyclo-[3.3.3]-undécané bétaine. Un fractionnement à partir de mélanges acétone-alcool permet de purifier ces produits. Le mélange fond avec décomposition à 230-236° (dans un tube capillaire scellé). Mais, lorsqu'on le chauffe jusqu'à 148°, puis à nouveau à 197-201°, il perd davantage d'alcool. Ceci peut être attribué à une formation de polymère selon les équations chimiques suivantes :

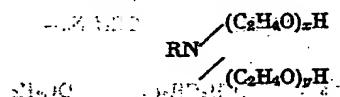


Ces polymères peuvent bien être des mélanges de chaînes cycliques et acycliques.

Exemple 15. — Le fabricant d'un groupe de produits qui se trouvent dans le commerce, où ils sont vendus sous la marque déposée « Ethoquad » aux États-Unis d'Amérique, leur attribue la formule générale suivante :

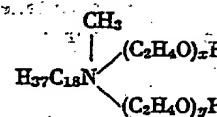


dans laquelle R est une chaîne alcoyale normale, saturée ou non saturée, comportant de 8 à 24 atomes de carbone (ou un mélange de telles chaînes), et x et y sont des nombres entiers tels que leur somme puisse varier de deux jusqu'à cinquante et davantage. Ces produits sont préparés en faisant réagir des amines grasses primaires avec des proportions contrôlées d'oxyde d'éthylène, puis à donner la structure quaternaire au produit résultant :

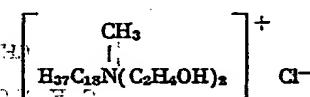


avec du chlorure de méthyle. Les produits sont donc des mélanges complexes dans lesquels le nombre d'atomes de carbone que comporte R, et

les valeurs de x , de y , et de $(x + y)$ varient toutes. Ainsi, par exemple, le fabricant attribue à celui de ses produits qu'il dénomme « Ethoquad 18/12 » la formule suivante :



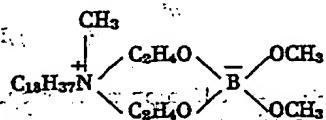
où $x + y = 2$. Comprenant le solvant nécessaire à son conditionnement, on attribue au produit un poids moléculaire approximatif de 422, une teneur en (amine + chlorhydrate d'amine) inférieure à 2 %, et une teneur en substance quaternaire de 74 à 76 %. Étant donné que le reste octadécylique provient initialement des groupes stéaroyle ou oléyle contenus dans les graisses, ou des restes d'acides mixtes en C_{16} - C_{18} de l'huile de Tall, il contient des quantités limitées de $C_{18}H_{35}^-$, $C_{18}H_{35}^-$ et éventuellement de groupes $C_{20}H_{41}^-$. De plus, la valeur d'($x + y$), donnée comme égale à 2, ne représente qu'une valeur moyenne. Étant donné que l'addition d'oxyde d'éthylène à une amine a pour résultat une répartition qui se traduit statistiquement par une courbe de Gauss (au moins approximativement), le produit contiendra des composés individuels dans lesquels x et y peuvent varier depuis zéro jusqu'à peut-être cinq. Mais dans le présent cas, où l'on n'a utilisé qu'une quantité très limitée d'oxyde d'éthylène (deux moles par mole d'amine), on peut, sans risque, d'erreur grossière, admettre que le produit dénommé « Ethoquad 18/12 » est réellement constitué principalement par le composé suivant :



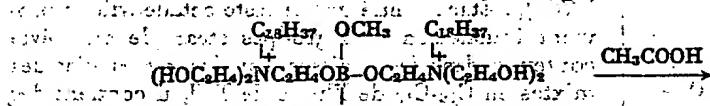
On purifie 272 g de cet « Ethoquad 18/12 » du commerce en les mettant en suspension dans 200 ml d'acétone dans un malaxeur Waring; on filtre, on lave avec 100 ml de $(CH_3)_2CO$, et on sèche sous vide. On obtient ainsi 130 g d'une substance qui est principalement constituée par du chlorure de octadécylméthyl-bis-(2-hydroxyéthyl)ammonium, pureté 96 à 97 % déterminée par dosage du chlore, se présentant sous la forme d'une poudre spontanément blanche, bien mobile et fondant complètement à 85°.

On mélange une solution de cet « Ethoquad 18/12 » ainsi purifié dans 100 ml de méthanol avec une solution du produit de l'exemple 1 (34,5 g dans 70 ml de méthanol). Il se forme immédiatement un précipité blanc. On verse le mélange réactionnel dans 300 ml de benzene, puis on filtre pour éliminer 11,0 g de chlorure de sodium (86,7 % de

la théorie). Une évaporation sous vide à environ 70-80° donne 100,1 g d'un produit se présentant sous la forme d'une mousse qui donne, par pulvérisation, une poudre spontanément blanche constituée principalement par :

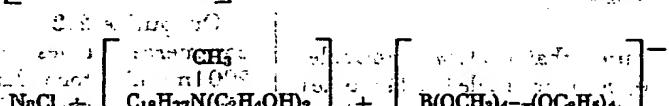
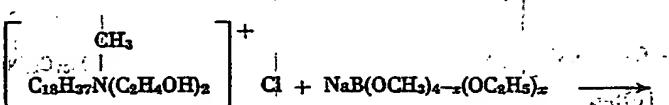


Contrairement à l'« Ethoquad » dont on est parti, cette substance est soluble dans l'éther, le



Exemple 16. — Lorsqu'on répète l'exemple précédent en utilisant de l'éthanol comme milieu réactionnel pour éliminer plus complètement le chlorure de sodium par précipitation, il se produit une transestérification partielle avec le solvant.

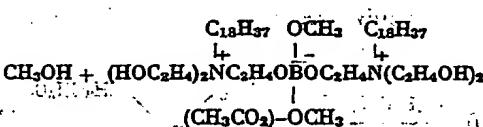
On mélange une solution de 7,25 g de tétraméthoxyborate de sodium dans 50 ml d'éthanol absolu avec une solution de 18,7 g d'Ethoquad 18/12 (pureté 97 %) dans 50 ml d'alcool; il se forme immédiatement un précipité de 2,23 g (86 % de la théorie) de chlorure de sodium. Il ne se produit pas d'autre précipitation lorsqu'on



En admettant qu'il ne s'est pas produit, au cours de l'évaporation, une transestérification des groupes hydroxyle « onium » avec les groupes alcoxy borate, le gain de poids représenterait une valeur moyenne de α sensiblement inférieure à un. Étant donné qu'il s'est produit sans aucun doute un degré indéterminé de condensation, la valeur véritable de la moyenne de α est inconnue.

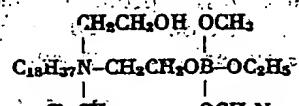
Le résidu vitreux, redissous dans 100 ml de chloroforme, ne donne pas de précipité de chlorure de sodium par dilution avec un égal volume d'hexane. Des études de diffraction des rayons X, révèlent qu'un peu plus d' 6 milli-moles de sodium et d' chlore, environ un huitième des proportions exis-

benzène, le xylène et le tétrahydrofurane, et est insoluble dans l'acétone chaude et dans le diméthyl-formamide chaud. On traite une solution de 45,3 g du produit dans 100 ml de méthanol par 7,08 g d'acide acétique glacial pour abaisser le pH de la solution de 9,43 jusqu'à 7,0; après quoi on évapore à sec sous vide à 25°, on met en suspension dans de l'acétone et on réévapore à sec. Il se forme un produit plus stable, pesant 45,9 g. d'une odeur moins forte et qui perd, lorsqu'on le conserve sous vide, moins de poids qu'un échantillon non traité. Ceci peut être attribué à la conversion de l'impureté (sel de méthoxyde) en un sel plus stable :

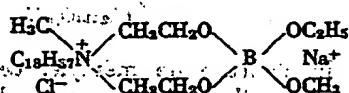


maintient le filtrat à 40°. On peut remarquer que l'utilisation d'un solvant dans lequel NaCl est moins soluble ne permet pas une précipitation plus complète de NaCl. On évapore le filtrat à poids constant à la température ordinaire sous vide, et l'on obtient ainsi 25,5 g d'un résidu vitreux. Étant donné que cela représente environ 7 % de plus que la théorie, et qu'un examen soigneux ne permet pas de constater la présence d'une quantité appréciable de solvant ou de méthanol libre, on conclut que le solvant doit avoir participé à la réaction, qui peut par exemple s'écrire alors ainsi :

tant au départ, sont fixées dans des composés d'addition tels, par exemple, que :



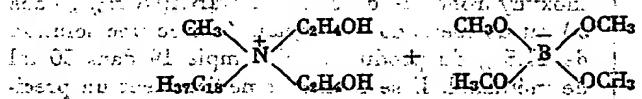
et



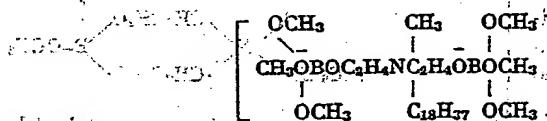
Une évaporation à sec de la solution donne 21,8 g d'une mousse spontanément blanche qui, pulvérisée,

donne une sorte de cire non hygroscopique qui se frite à 102° et redevient limpide à 122°. Par stoechiométrie, on établit que le constituant principal est probablement la 2,2-diméthoxy-6-méthyl-6-octadécyl-1,3-dioxa-2-bora-6-aza-cyclooctane bétaine obtenue dans l'exemple précédent. Le produit est soluble dans l'eau, l'éthanol, le chloroforme, le tétrahydrofurane et le benzene, mais est insoluble dans le diméthylformamide, l'acétate d'éthyle, l'acétone et le dioxane. Sa solution aqueuse possède une réaction alcaline; une acidification avec, par exemple, de l'acide nitrique dilué accroît fortement sa viscosité.

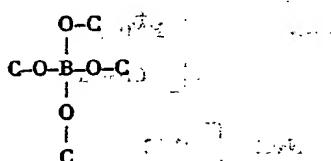
Exemple 17. — On mélange une solution de 73,5 g de tétraméthoxyborate de sodium dans 150 ml de méthanol chaud avec une solution de 200 g d'« Ethoquad 18/12 » purifié dans 150 ml de méthanol à 100°.



En outre, les données analytiques confirment la structure ci-dessus (calculé : B : 2,44 %; N : 3,2 %; trouvé : B : 2,9 %; N : 3,1 %). Néanmoins, le produit séché est un mélange; une recristallisation à partir d'acétone donne une quantité appréciable d'un solide beige qui fond avec modification de coloration à environ 160° et possède des teneurs en bore et en azote qui correspondent à la structure suivante :

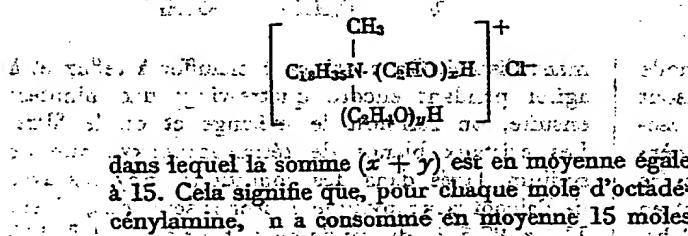


Les spectres dans l'infrarouge du produit recristallisé et du produit non recristallisé présentent des maxima d'absorption dans la région de 9,2 et de 10,3 microns, que l'on pense être caractéristiques de la fraction :

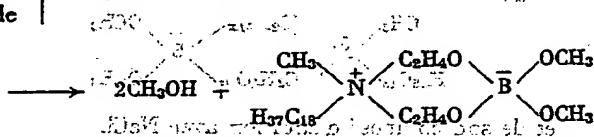


de la molécule.

Exemple 18. — Le fabricant d'un chlorure d'ammonium quaternaire gras vendu aux États-Unis d'Amérique sous la marque « Ethoquad 0/25 » indique que ce produit est un dérivé méthyloctadécénolylpolyéthoxylé de formule :



méthanol chaud; on maintient le mélange au reflux pendant quelques minutes, puis on le laisse refroidir en l'abandonnant au repos pendant une nuit; on recueille ensuite, par filtration, 19,1 g de chlorure de sodium. Le filtrat, par dilution avec 1 000 ml de benzene, et réfrigération jusqu'à 0°, donne un second jet de 3,8 g de NaCl (total 22,9 g, soit 84 % de la théorie). On évapore le filtrat à sec, d'abord sous la pression atmosphérique, puis à la température ordinaire jusqu'à une réduction de 20 % en volume, et finalement à 50-60° sous vide jusqu'à poids constant de 218,7 g. Ceci est très légèrement inférieur au poids théorique (220,8 g) que l'on obtient si l'on admet qu'il se libère deux moles d'méthanol par mole de réactif, par exemple selon l'équation suivante :



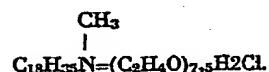
calculable d'un solide beige qui fond avec modification de coloration à environ 160° et possède des teneurs en bore et en azote qui correspondent à la structure suivante :

Calculé : B 3,6 %, N 2,33 %
Trouvé : B 3,4 %, N 2,3 %

Les spectres dans l'infrarouge du produit recristallisé et du produit non recristallisé présentent des maxima d'absorption dans la région de 9,2 et de 10,3 microns, que l'on pense être caractéristiques de la fraction :

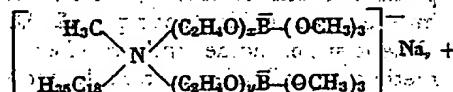
Le fabricant d'un chlorure d'ammonium quaternaire gras vendu aux États-Unis d'Amérique sous la marque « Ethoquad 0/25 » indique que ce produit est un dérivé méthyloctadécénolylpolyéthoxylé de formule :

On ajoute une solution de 15,8 g de tétraméthoxyborate de sodium dans 50 ml de méthanol à 100 g d'« Ethoquad 0/25 » exempt de solvant, et on mélange. La suspension résultante d'un solide fin dans un liquide épais est diluée avec 100 ml de benzene sec, et abandonnée au repos pendant une nuit. On sépare par filtration le chlorure de sodium formé (2,81 g = 48 % du rendement théorique) et on évapore le filtrat (sur un bain-marie à vapeur) sous vide jusqu'à poids constant. Le résidu

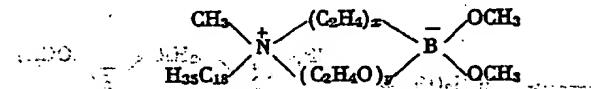


On ajoute une solution de 15,8 g de tétraméthoxyborate de sodium dans 50 ml de méthanol à 100 g d'« Ethoquad 0/25 » exempt de solvant, et on mélange. La suspension résultante d'un solide fin dans un liquide épais est diluée avec 100 ml de benzene sec, et abandonnée au repos pendant une nuit. On sépare par filtration le chlorure de sodium formé (2,81 g = 48 % du rendement théorique) et on évapore le filtrat (sur un bain-marie à vapeur) sous vide jusqu'à poids constant. Le résidu

d'évaporation, 104,4 g d'un gel rigide, brun clair, limpide, ne peut pas être converti en solide par dessication ultérieure sous vide à la température ordinaire (même sur P_2O_5) ou par réfrigération. Son poids final coïncide bien avec ce que l'on pouvait prévoir par la perte de deux moles de méthanol par mole de chacun des réactifs. Sur la base des données stoichiométriques et analytiques, on estime que le produit est probablement un mélange, par parties égales (en poids), de



et de



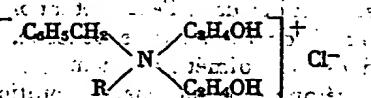
et de son composé d'addition avec NaCl.

Exemple 19. — Il existe dans le commerce, aux États-Unis d'Amérique, un produit vendu sous la marque « Ethomeen C/12 » qui est décrit, par son fabricant, comme étant de la « cocobis-(2-hydroxy-éthyl)-amine » de formule $RN(C_2H_4OH)_2$ où R , provenant d'acides gras de la noix de coco, est constitué par les groupes alcoyle normaux homologues C_8H_{17} , $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$ (constituant principal), $C_{14}H_{29}$, $C_{16}H_{33}$, et $C_{18}H_{37}$, avec une faible proportion de $C_{18}H_{35}$.

Un mélange de 152 g de « Ethomeen C/12 » et de 76 g de chlorure de benzylé pur est maintenu à 80-90° pendant cinq heures, puis abandonné au

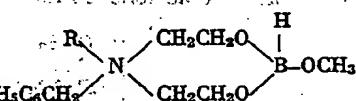


repos pendant une nuit. Il est rectifié à 90-100° et sous 2 à 3 mm de Hg pendant quatre heures pour donner 213,5 g (99 % du rendement théorique) de chlorure de benzyl- α coco- α -bis-(2-hydroxyéthyl)ammonium, substance de formule :

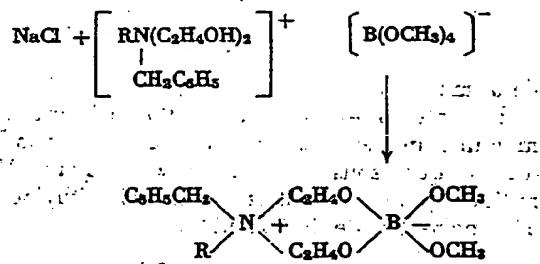
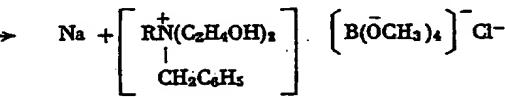


qui se présente sous la forme d'une huile orange limpide et visqueuse qui se solidifie lentement lorsqu'on l'abandonne au repos. Une recristallisation à partir d'acétate d'éthyle donne des plaquettes incolores, qui deviennent limpides à environ 99°.

Exemple 20. — Une solution de 6,4 g de triméthoxyhydroborate de sodium, $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$, dans 50 ml de méthanol est mélangée avec une solution de 21,5 g du produit de l'exemple 19 dans 50 ml de méthanol. Il se forme immédiatement un précipité blanc, que l'on sépare par filtration. Une évaporation du filtrat jusqu'à poids constant donne un produit qui, contre toute attente, ne possède aucun des hydrogénes actifs que l'on pouvait prévoir, par exemple, dans :



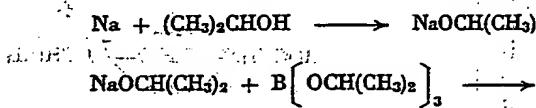
Par conséquent, la réaction du triméthoxyhydroborate de sodium avec le méthanol s'est terminée avant sa métathèse avec le dérivé quaternaire :



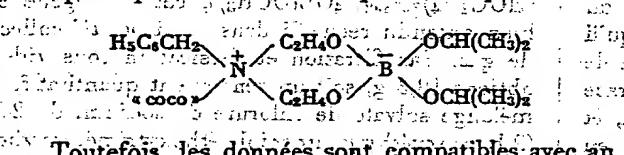
Exemple 21. — En mettant en œuvre le mode opératoire général de l'exemple 1, on dissout 11,5 g de sodium métallique dans de l'alcool isopropylique pur chauffé à reflux sous une atmosphère d'azote sec, puis on le traite goutte à goutte (ce qui doit s'effectuer en 45 minutes) à reflux tout en agitant avec 103,4 g de b rate d'isopropyle fraîche-

ment distillé. On continue à chauffer à reflux et à agiter pendant encore quatre-vingt dix minutes; ensuite, on refroidit le mélange et on le filtre. Les cristaux blancs de tétraisopropoxyborate de sodium, lavés dans des conditions anhydres avec de l'alcool isopropylique et séchés sous vide, pèsent 118 g (87,5 % du rendement théorique), P.F. 287-

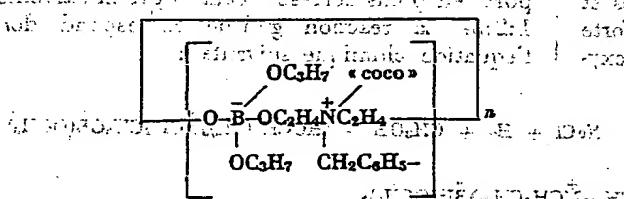
292° (déc.). Le produit est insoluble dans le tétrahydrofurane et le 2-propanol, légèrement soluble dans le diglyme, et très soluble dans les mélanges



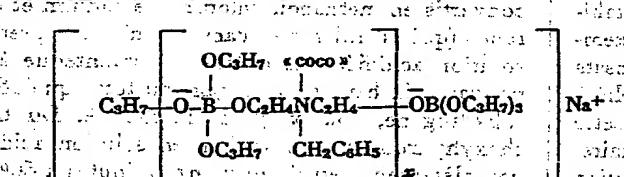
Exemple 22. — À une suspension agitée de 27,0 g de téraisopropoxyborate de sodium dans 400 ml d'alcool isopropylique on ajoute, en un mince filet, une solution de 43 g du sel de « coco »-benzyle de l'exemple 20 dissous dans 100 ml de 2-propanol. On continue à agiter dans un ballon hermétiquement clos pendant deux heures; on abandonne ensuite le mélange au repos pendant une nuit. Une filtration donne 5,3 g de chlorure de sodium, soit 91 % du rendement théorique. Une évaporation sous vide du filtrat jusqu'à poids constant à la température ordinaire donne 45,6 g d'un produit se présentant sous l'aspect d'une mousse brun clair. Il est très hygroscopique, et il est soluble dans l'eau et le chloroforme. La stoechiométrie et les résultats analytiques montrent que le produit est principalement constitué par le composé :



Toutefois, les données sont compatibles avec au moins deux autres possibilités, à savoir le polymère macrocyclique :



et son dérivé à terminaison borate :



Exemple 23. — En mettant en œuvre le mode opératoire général de l'exemple 21, 11,5 g de sodium, 4,1 g d'isopropoxyde d'aluminium et 800 ml d'alcool isopropylique donnent 121 g (97 % de la théorie) de téraisopropoxyaluminat de sodium. Le produit ne fond pas au-dessous de 360° et est facilement soluble dans l'eau (avec hydrolyse), et dans le méthanol, mais il est insoluble dans l'éthanol bouillant, l'acétate d'éthyle, le diglyme et le diméthylformamide.

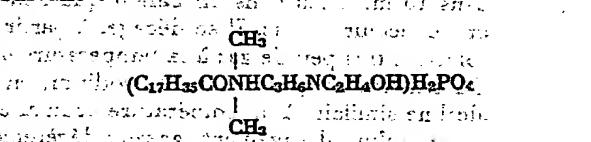
de diglyme avec les deux autres solvants. Par exposition à l'air, il subit une hydrolyse rapide :

Son identité est établie par diffraction des rayons X, qui révèle aussi la présence d'une minime quantité d'aluminat de sodium, NaAlO_2 .

Exemple 24. — 25 g du produit de l'exemple 23 et 43 g du produit de l'exemple 19, dissous chacun dans 100 ml d'alcool isopropylique, sont mélangés et agités pendant une nuit dans un ballon hermétiquement clos, après quoi on filtre et l'on obtient ainsi 4,7 g (81,2 %) de chlorure de sodium contaminé par environ 23 % de son poids d'alumine et d'aluminates de sodium. Une évaporation du filtrat à poids constant à la température ordinaire et sous un vide de 2 à 3 mm de Hg donne un liquide visqueux jaune pâle qui est principalement constitué par la substance :

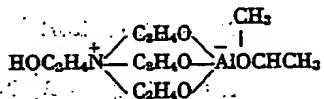
(formule déterminée par stoechiométrie). Une réaction poursuivie sous 2 à 3 mm de Hg et à 90-100° donne éventuellement 43,3 g d'un gel hygroscopique ambre, limpide, soluble dans le benzène, l'acétone et les alcools secs. La stoechiométrie et la chimie indiquent que le composant majeur du produit est le polymère plus ou moins complètement condensé. Mais une détermination de la structure est rendue à peu près impossible par suite de la grande sensibilité du produit à l'hydrolyse qui aboutit à la formation de bêta-alumine, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Exemple 25. — Il existe dans le commerce, aux États-Unis d'Amérique, un produit adoucissant des textiles vendu sous la marque « Catanaç SP » que l'on purifie pour donner le dérivé diméthylé sec suivant :



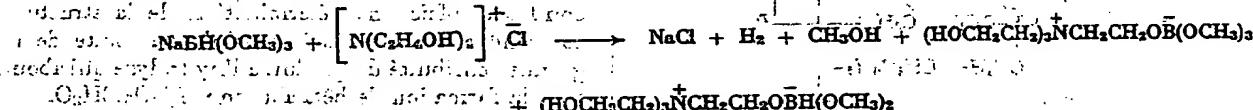
On mélange 51,1 g de cette substance dissous dans 50 ml de méthanol avec 15,8 g de téraméthoxyborate de sodium dissous dans 50 ml de méthanol. Il se forme immédiatement un précipité gélifié que l'on agite bien et qu'on abandonne ensuite au repos pendant une nuit. On filtre, et l'on obtient 8,1 g (67,5 % de la théorie) de phos-

17 — éthyl)-5-isopropoxy-1-aza-5-alumina-4,6,11-trioxabi-cyclo [3.3.3] undécane bétaine :



qui est séparée du chlorure de sodium par extraction à l'alcool isopropylique. Ce produit hydroscopique fond à 220-225° en charbonnant. Il est très soluble dans l'eau et soluble dans le méthanol, mais n'est soluble qu'à concurrence de 0,2 % dans le 2-propanol froid.

Exemple 27. — Un ballon agité au moyen d'un dispositif magnétique, équipé d'un tube de sortie de gaz conduisant à un collecteur de gaz, est chargé, dans des conditions anhydres, avec 100 ml d'éther bis-(2-méthoxyéthyl) sec, 11,5 g de chlorure de tétrakis-(2-hydroxyéthyl)ammonium, et 6,5 g de triméthoxyhydroborate de sodium. On agite le mélange pendant vingt-quatre heures, au cours desquelles il se dégage 34,6 % (386 ml) de la quantité théorique d'hydrogène selon la réaction $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3 + \text{N}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]^-\text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2 + (\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OB}(\text{OCH}_3)_3$, cet hydrogène étant bien entendu recueilli dans le dispositif collecteur de gaz. Par filtration et dessication sous vide, on obtient 18,3 g, soit un rendement quantitatif, d'un mélange solvaté de chlorure de sodium, de 2-[tris-(2-hydroxyéthyl)ammonio] éthoxytriméthoxyborate bétaine et de 2-[tris-(2-hydroxyéthyl)ammonio] éthoxydiméthoxyhydroborate bétaine, selon des rapports en poids correspondant approximativement à 1:2:3. La réaction globale correspond donc à l'équation chimique suivante :



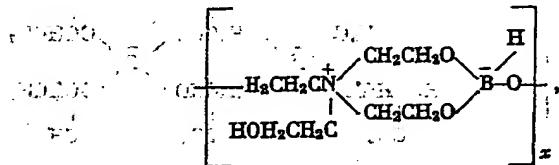
Exemple 28. — Pour mettre en évidence la stabilité hydrolytique des nouveaux produits de l'exemple 27, on dissout 5,0 g du mélange de condensats dans 10 ml d'eau dans un ballon que l'on a relié à un collecteur de gaz. Il se dégage, à partir de cette solution, très peu de gaz à la température ordinaire. Du triméthoxyhydroborate de sodium, en solution alcaline similaire à la température ordinaire, ne présente qu'un dégagement gazeux légèrement plus fort. En acidifiant la première solution avec dix gouttes d'acide chlorhydrique concentré, et en abandonnant la solution au repos à la température ordinaire, il se dégage au total 15 ml d'hydrogène, soit 6,1 % de la quantité théorique basée sur la teneur en B-H du produit établi conformément à l'invention. Dans des conditions similaires au moins 30 % du triméthoxyhydroborate de sodium sont

convertis en méthanol, chlorure de sodium et diborane (qui s'enflamme dans l'eau). La première solution acidifiée, lorsqu'elle est maintenue à 60° pendant six heures, ne dégage au total que 160 ml d'hydrogène, soit 65 % de la théorique. Du triméthoxyhydroborate de sodium en solution acide est complètement détruit en quinze minutes à 60°.

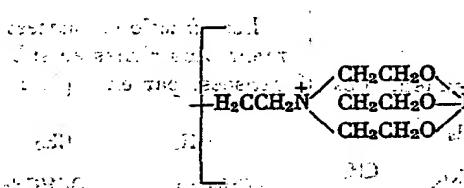
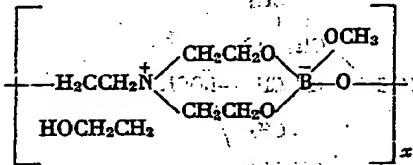
Exemple 29. — Pour mettre en évidence la stabilité thermique des produits visés par l'invention, même lorsqu'ils contiennent des liaisons B-H, on chauffe 5,0 g du produit de l'exemple 27 à des températures soigneusement contrôlées dans un petit ballon à distillation. Lorsqu'il est soigneusement chauffé, le produit ne dégage pratiquement pas de gaz jusqu'à ce qu'il atteigne son point de frittage, 85°. A cette température, il se dégage 90 ml de gaz (moins d'10 % de la quantité théorique), puis le

dégagement gazeux cesse. Le ballon est lentement chauffé (en 30 minutes) jusqu'à 160°, et y est maintenu pendant trois heures et demie. Pendant ce temps, on rectifie un peu plus de 100 ml de gaz, outre un distillat pesant environ 0,9 g. Une analyse au spectrographe de masse montre que ce distillat

est composé de 94 % de méthanol, 3,3 % d'éthyl-diméthoxyborane, 1,2 % de borate de méthyle et 1,2 % d'éther vis-(2-méthoxyéthylique). Le résidu de distillation semi-cristallisé brun clair pèse 3,95 g, et il contient des quantités appréciables de polymères possédant les unités de structure suivantes :

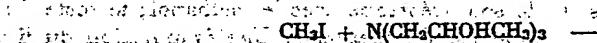


et



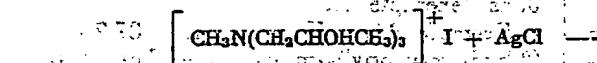
Exemple 30. — On traite une solution de 121,3 g de tris-(2-hydroxypropyl)amine dans 100 ml de méthanol par 100 g d'iodure de méthyle, et on abandonne au repos pendant une nuit. Puis on chauffe à reflux pendant six heures, et on abandonne au froid pendant une huit. Une évaporation sous

vide à 90-100° donne 203,4 g d'une huile ambrée limpide qui, après avoir été extraite trois fois à l'éther et séchée sous vide, donne 172,8 g (82 % du rendement théorique) d'iodure de méthyltris-(2-hydroxypropyl)ammonium dont le degré de pureté, déterminé par l'indice d'iode, est de 97 %.



Exemple 31. — En suivant le mode opératoire de l'exemple 4, 100 g d'iodure de méthyltris-(2-hydroxypropyl)ammonium et 51,6 g de chlorure

d'argent fraîchement préparé donnent, avec un rendement quantitatif, le chlorure de méthyltris-(2-hydroxypropyl)ammonium pur :



Exemple 32. — Une solution de 24,2 g de chlorure de méthyltris-(2-hydroxypropyl)ammonium dans 100 ml de 2-propanol est ajoutée, dans des conditions anhydres, à une suspension de 27,0 g de tétra-isopropoxyborate de sodium dans 100 ml du même solvant, et l'on agite le mélange pendant une nuit dans un ballon hermétiquement clos. Une filtration sur verre fritte et sous protection d'un tampon de caoutchouc donne comme résidu, et avec un rendement quantitatif (5,8 g), du chlorure de sodium. Le filtrat, évaporé sous vide à la température ordinaire, donne 26,7 g d'une mousse friable hygroscopique qui est un mélange de produits ayant perdu en moyenne trois moles de 2-propanol par mole de produit. Le fait qu'il s'agit d'un mélange est clairement démontré par l'expérience de fractionnement suivante.

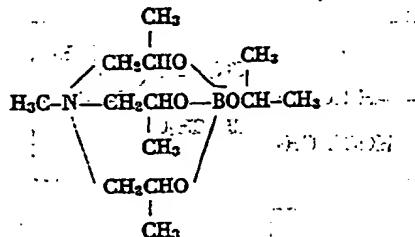
Le produit, se présentant sous l'aspect d'une solution ambrée limpide dans 50 ml de 2-propanol, est dilué à l'aide de 270 ml d'acétone de manière à précipiter une fraction 32-1. Le filtrat de cette fraction est traité par 100 ml d'acétone pour précipiter une fraction 32-2. Le traitement des filtrats

successifs chaque fois par une fraction de 100 ml d'acétone donne, sous forme de précipités solides, des fractions 32-3 et 32-4. Le filtrat de la fraction 32-4 exige 200 ml d'acétone pour laisser précipiter une quantité appréciable de solide (fraction 32-5). Une évaporation du filtrat de la fraction 32-5 sous un vide poussé à 90-100° donne une fraction 32-6. Le tableau C donne en résumé les résultats de ce fractionnement.

TABLEAU C

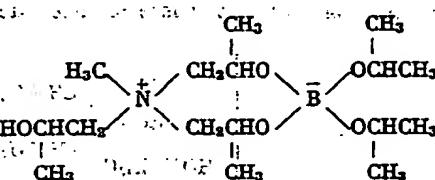
N° de la fraction	Poids	Intervalle de fusion
32-1.....	3,53	135-150
2.....	1,45	132-142
3.....	1,86	135-142
4.....	0,70	110-125
5.....	0,86	123-132
6.....	13,90	70-75
Total.....	22,30	

La première fraction apparaît riche en insoluble à haut point de fusion, qui est de la 1,3,7,10-tétraméthyl-5-isopropoxy-1-aza-5-bora-4,6,11-trioxa-1,3,3,3-tétracétyle-undécane bétaine, substance possédant la formule :

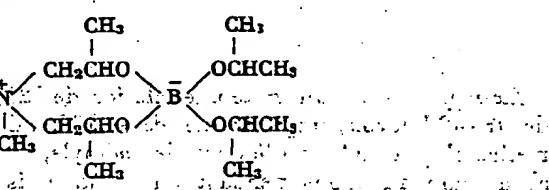


Les deux fractions suivantes contiennent des

quantités appréciables d'une substance moins fortement condensée, qui est le 2,2-diisopropoxy-6-(2-hydroxypropyl)-4,6,8-triméthyl-1,3-dioxa-2-bora-6-azacyclooctane :

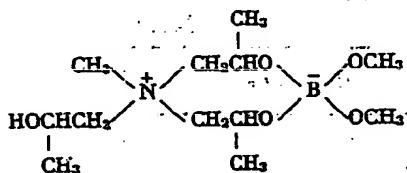


Les fractions successives deviennent apparemment plus riches en substances plus fortement condensées, par exemple :



L'expérience montre que la fraction 32-6 est très largement constituée par des polymères.

Exemple 33. — En suivant les modes opératoires précédemment décrits, 43,3 g de chlorure de méthyl-tris-(2-hydroxypropyl)ammonium dans 100 ml de méthanol et 28,3 g de tétraméthoxyborate de sodium dans le même solvant donnent, après dilution du filtrat au moyen de 200 ml de benzène et nouvelle filtration, 7,3 g (environ 70 % du rendement théorique) de chlorure de sodium. Le résidu de l'évaporation sous vide du second filtrat est constitué par 53,3 g d'une mousse blanche friable et hygroscopique. La stoechiométrie de la réaction révèle une perte moyenne de deux moles de méthanol pour chaque mole de condensat. Pour prouver que le produit est pour une large part constitué par la bétaine monocyclique possédant la formule suivante :



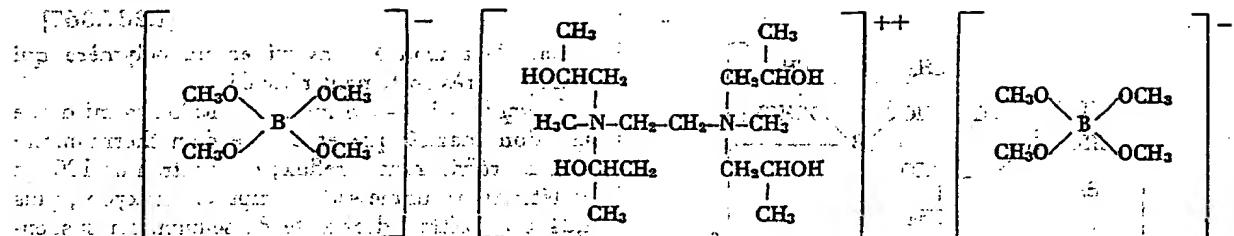
plutôt que par des produits de condensation linéaires moins stables, on procède à l'expérience suivante :

On dissout 28,0 g de produit, contenant 1,7 g de chlorure de sodium, dans 200 ml de méthanol, chauffé à reflux, puis on distille très lentement avec un rapport de reflux qui permette de recueillir 100 ml de distillat en dix heures et demie. Il ne distille qu'une trace de triméthylborate sous forme

de son azéotrope avec le méthanol; le reste du distillat est du méthanol. Une évaporation du liquide restant qui n'a pas distillé, effectuée à 90-100° sous vide, provoque une autre condensation qui aboutit à l'obtention de 24,1 g de mousse incolore et friable. Cette substance est convertie en un haut polymère dans l'exemple 41.

Exemple 34. — Une solution de 87,7 g de 1,2-bis(2-hydroxypropyl)-amino-éthane dans 200 ml de méthanol est traitée par 93,7 g d'iodure de méthyle, puis on abandonne le mélange au repos pendant une nuit. On ajoute encore 50 ml de méthanol, et l'on chauffe le mélange à reflux pendant quatre heures en utilisant un condenseur refroidi à la neige carbonique. Une élimination des substances volatiles donne un sirop visqueux jaune pâle qui, après une extraction, poussée à l'aide d'acétone suivie d'une dessiccation sous vide, donne un sirop visqueux orangé pâle pesant 138,1 g (80 % du rendement théorique) qui est de l'iodure de 1,2-éthylène-bis-méthyl-bis-(2-hydroxypropyl)ammonium, contenant environ 10 % du mono-méthiodure.

Exemple 35. — On traite une solution de 31,2 g du sel diquaternaire d'éthylène de l'exemple 34 dans 50 ml de méthanol par une solution de 17,1 g de tétraméthoxyborate de sodium dans 50 ml de méthanol, et on abandonne au repos pendant une nuit. On évapore à sec la solution clarifiée pour aboutir, avec un rendement quantitatif, à une mousse blanche friable, fondant en grande partie à 76°, qui est principalement constituée par le sel non condensé suivant :



et par une quantité équivalente d'iodure de sodium. Cependant, l'iodure de sodium simultanément formé ne peut pas être identifié comme tel par des études de spectres de diffraction de rayons X, et on ne peut pas le séparer du sel organique par extraction ni par recristallisation. Le produit est converti en polymère dans l'exemple 38.

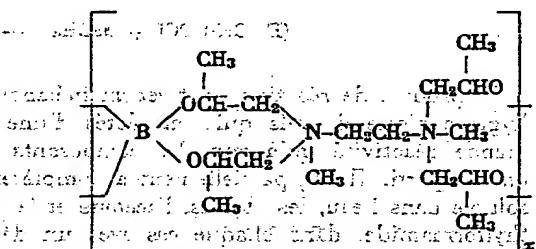
Exemple 36. — En mettant en œuvre le mode opératoire de l'exemple 4, on convertit en diméthochlorure 121,2 g de diméthiodure obtenu dans l'exemple 34.

Exemple 37. — Le diméthochlorure d'éthylène obtenu dans l'exemple 36 contient environ la moitié de son poids de monométhochlorure; on en dissout 19,3 g dans 50 ml de méthanol, et on traite cette solution par 12,9 g de tétraméthoxyborate de sodium en opérant comme dans l'exemple 35. Une seconde filtration après dilution à l'aide de benzène donne au total 2,4 g (50 %) de chlorure de sodium. Une évaporation du filtrat donne, sous forme d'une mousse friable, 25,9 g d'un mélange de produits ayant subi en moyenne une perte de 2 à 3 moles de méthanol au cours de la condensation. Ce mélange de produits se fritte à 65°, et fond à 175-178°. La polymérisation de ce mélange est décrite dans l'exemple 39.

Exemple 38. — On chauffe à 120° sous vide (et sous protection d'azote) pendant trois heures un échantillon de 5 g du sel formé dans l'exemple 35. Bien que le sel ait donné un P.F. de 76° dans un tube scellé, l'échantillon de 5 g ne fond pas. Ceci n'a pas dû à la formation de produits condensés fondant à des températures plus élevées, puisqu'on constate, sur une petite fraction du produit chauffé, qu'il fond à 140-150° en subissant un changement de coloration. Le produit final, pesant 3,8 g, correspond à une perte de plus de 6 moles de méthanol.

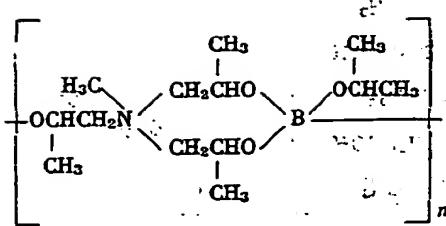
Exemple 39. — On séche à poids constant à la température ordinaire et sous 3 mm de mercure de 10 à 20 g des produits mélangés provenant de l'exemple 37, ce qui donne 9,96 g d'un produit condensé sec. Cette perte de poids représente pour une très grande part l'eau absorbée par le produit au cours des manipulations qu'il a subies. Sous 3 mm de Hg, on chauffe le produit une heure jusqu'à 100°, et on le maintient à cette température pendant une heure; les produits volatils sont éliminés sous vide au fur et à mesure de leur forma-

tion. On perd ainsi environ 10 % du poids du produit, soit 0,93 g. On chauffe ensuite le produit jusqu'à sa température de liquéfaction, 220-230°, où on le maintient pendant une heure; au cours de ce laps de temps, il se perd 2,95 g de produit par volatilisation. Il se condense une très faible quantité de liquide à haut point d'ébullition sur la partie supérieure de l'appareil de réaction; cette fraction est facilement soluble dans l'acétone et est exempte de borate. La majeure partie du solide traité par la chaleur se présente sous la forme d'un résidu beige pesant 6,08 g. C'est un produit de condensation fortement polymérisé qui contient vraisemblablement des unités :



ainsi que des liaisons transversales de réticulation puisqu'il est dispersible plutôt que soluble dans l'eau. Une trituration avec de l'acétone le décolore considérablement en laissant un solide polymérisé beige clair, P.F. environ 210° (avec décomposition).

Exemple 40. — On met en œuvre un mode opératoire analogue à celui de l'exemple 39 en utilisant 7,86 g de la fraction 32-6 de l'exemple 32. En raison de son traitement thermique antérieur, ce mélange de produits de condensation est moins hygroscopique et moins apte à subir une condensation ultérieure que la matière première utilisée dans l'exemple 39. A la température ordinaire, il ne perd que 0,01 g. A 100°, il perd environ 10 % de son poids (c'est-à-dire 0,70 g) sans modification appréciable de son P.F. (65-75°). Toutefois, au cours de son exposition à la température plus élevée, il ne perd que 0,47 g. Le produit final, pesant 6,68 g (93,4 % du poids de départ), est une huile très visqueuse de couleur foncée qui coule très difficilement. Elle est dispersible dans l'eau avec une réaction alcaline; une acidification ne provoque la formation d'aucun précipité. Elle est dispersible dans l'acétone, ce qui laisse à penser que la majeure partie du mélange est un polymère contenant l'unité :



Exemple 41. — On sèche sous vide à la température ordinaire une certaine quantité du produit de l'exemple 33, fondant initialement à 73-87°, et l'on en obtient finalement 9,58 g. Après un traitement thermique à 100°, le produit pèse 8,63 g (perte de poids de 9,7 %), P.F. 170-180°. Après avoir été maintenu à 200°, l'échantillon subit une perte de poids totale de 3,53 g (36,8 %) et est constitué par une gomme beige clair, filandreuse, contenant du chlorure de sodium en suspension. Ce produit n'est que partiellement soluble dans l'eau, mais est très soluble dans l'alcool, et moins dans l'acétone. Les propriétés en suggèrent que le condensat



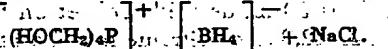
Le produit de réaction brut est un mélange très hygroscopique de sels qui sont dotés d'une plus grande réactivité qu'aucun des composants dont on est parti. Il est partiellement à complètement soluble dans l'eau, les alcools, l'acétone et le diméthylformamide, dans chaque cas avec un dégagement de gaz notable. A la différence du tétrahydroborate de sodium utilisé comme matière première, il est insoluble dans les éthers diméthyliques du diéthylène-glycol et du triéthyléneglycol.

Le tétrahydroborate de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium sec, lorsqu'il est doucement chauffé en couche mince sur le fond d'un bêcher, laisse dégager des gaz hautement inflammables (principalement de l'hydrogène) à des températures d'environ 90 à 220°. Il se transforme d'abord en un liquide, puis en un solide. Le polymère final est un mélange de produits du même genre que ceux de l'exemple 6 mais contenant de plus faibles proportions d'hydrogène actif.

Exemple 43. — Deux jeux de cinq clous de finition n° 4 sont dégraissés dans de l'éther *n*-butylique, séchés, pesés et placés dans de petites fioles pour filtration sous vide. Dans un cas, les cinq clous pèsent 4,0581 g; dans l'autre, ils pèsent 4,0485 g. On prépare une solution en dissolvant, dans 53 ml d'eau désionisée, 0,53 g du mélange de polymères obtenu en maintenant le produit de l'exemple 14 à des températures élevées. Cette solution (pH 10,55) est ajoutée aux clous dans la fiole 43A. Une solution-témoin de carbonate de sodium dans de l'eau désionisée (53 ml à pH 10,5) est ajoutée aux clous dans la fiole 43B. On fait barboter de l'air à la

initial s'est trouvé converti en un polymère qui n'est pas très fortement réticulé.

Exemple 42. — On monte un ballon muni d'une agitation magnétique et équipé d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux; on y introduit 100 ml de tétrahydrofurane sec, exempt de peroxydes, puis 2,24 g de tétrahydroborate de sodium. La suspension agitée est réfrigérée jusqu'à environ — 80° et y est maintenue tandis que de petites fractions de chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium (représentant au total 11,2 g) sont introduites dans le ballon par le réfrigérant avec au total une quantité supplémentaire de solvant de 50 ml. La suspension, protégée contre l'humidité, est agitée pendant encore trente minutes à environ — 70° puis on lui permet de se réchauffer, en trois heures, jusqu'à la température ordinaire. Elle est finalement chauffée jusqu'à 65°. A une température légèrement inférieure à la température ordinaire, la métathèse désirée est devenue apparente :



température ordinaire au travers des deux solutions à la même vitesse pendant vingt-quatre heures. Au bout de trente minutes, les clous contenus dans la fiole témoin 43B commencent à rouiller. A la fin des vingt-quatre heures, la fiole témoin 43B est devenue opaque de rouille, et les clous qu'elle contient sont piqués et rouillés. Le liquide contenu dans la fiole 43A est exempt de rouille; les parois de la fiole sont restées aussi transparentes, et les clous sont aussi propres et exempts de piqûres que vingt-quatre heures auparavant. Les clous témoins, après avoir été soigneusement lavés et séchés, ont perdu 0,0162 g, soit 3,99 % de leur poids initial. Les clous protégés par le nouveau polymère visé par l'invention n'ont perdu que 0,0009 g, soit 0,02 % (ce qui reste dans les limites des erreurs expérimentales et ne permet pas d'affirmer qu'il y a eu effectivement perte).

Exemple 44. — Pour démontrer l'efficacité des nouvelles bétaines, dotées d'activité superficielles au cours d'une opération de polymérisation en émulsion, on effectue l'expérience suivante : on prépare une émulsion de 65 parties de styrène, 35 parties d'alpha-méthylstyrene et de 0,8 partie de peroxyde de méthyléthylcétone du commerce dans 180 ml d'eau en utilisant 1,5 partie en poids des produits de l'exemple 17. L'émulsion stable est polymérisée pendant huit heures à 115°, on entraîne les volatils par la vapeur d'eau à 100°, puis on coagule l'émulsion par la technique classique seltzide. On obtient ainsi, avec un rendement de 73,1 %, un latex exceptionnellement exempt de coagulum et ayant un température de déforma-

ction par la chaleur de 91°. Il existe dans le commerce relativement peu d'émulsifiants pour polymérisation qui permettent d'obtenir des copolymères à partir de ces deux monomères avec des rendements aussi élevés, sans formation de coagulum.

Exemple 45. — Au cours d'un essai de dégrossissement en vue de la préparation d'insecticides de contact, on broie différentes quantités du produit de l'exemple 22 en poudre uniforme avec 25 parties de terre d'infusoires (Micro-Cel 800), 2 parties de dispersant (« Naccanol SW ») et 73 parties de pyrophyllite (« Pyrax »), ces différents produits étant bien connus sous ces marques dans le commerce aux États-Unis d'Amérique. Les poudres mouillables ainsi obtenues sont mises en suspension dans la quantité d'eau désirée; on trempe, dans les différentes suspensions, des plants de canneberge (Oxycoccus) que l'on met ensuite à sécher. Des larves, à leur troisième mue, de coléoptères parasites du haricot du Mexique sont maintenues enfermées sur les plantes traitées pendant quarante-huit heures dans une serre. Au bout de ce temps, on effectue des observations sur la mortalité, les dommages causés aux plantes, et le taux d'alimentation pour cent. En se basant sur trois essais parallèles, utilisant chacun quinze organismes à des concentrations de 10, 100 et 1 000 millions/mes de condensat toxiques, on peut établir que la DL₅₀ pour le produit de l'exemple 22 est de 80 millions/mes. Il n'en résulte aucun dommage pour les plantes, même à la concentration de 1 000 millions/mes. Les produits visés par l'invention sont donc des insecticides efficaces.

On a donc créé un nouveau type de produits ioniques de condensation qui, en raison de la présence, dans la molécule, d'atomes liés chargés de signes opposés et dont les charges s'équilibrent, sont pratiquement incapables de dissociation. Étant donné que la réaction permettant de préparer ces produits de condensation conformément à l'invention peut être conduite dans des conditions permettant d'aboutir aussi bien à une condensation intermoléculaire qu'à une condensation intramoléculaire, il est possible d'obtenir des produits monomères et polymères.

Tous les produits visés par l'invention possèdent de remarquables propriétés antistatiques. Étant donné qu'ils sont, pour la plupart, solubles dans l'eau, ils peuvent être appliqués en solutions aqueuses diluées, par exemple à une concentration de 2 à 5 %, pour servir d'agents fumissoirs pour les textiles. Lorsqu'ils sont utilisés ainsi, ils sont très efficaces pour la préparation de chiffons dé poussiéreurs pour disques de phonographes. Bien que les propriétés antistatiques des produits visés par l'invention soient inhérentes à la structure, on peut, en faisant varier la nature de R et R' de dans la formule générale développée de ces produits, créer

toute une gamme de produits adaptés à des applications très diverses. Ainsi, les produits des exemples 15, 18 et, plus particulièrement, 25 ne sont pas seulement des tensio-actifs, et par conséquent des adoucisseurs, ce sont aussi des antistatiques pour textiles. Des polymères tels que ceux qui peuvent dériver des produits de l'exemple 14 peuvent être appliqués à des métaux ou à du verre comme agents antistatiques.

Les produits monomères visés par l'invention peuvent être utilisés comme intermédiaires pour la production de polymères chargés intéressants s'ils contiennent des substituants capables de permettre une condensation ultérieure. En outre, ils sont intéressants en eux-mêmes en vue de diverses applications pratiques. Les composés visés par l'invention dans lesquels le groupe R fixé à l'atome Q est une chaîne aliphatique grasse de longueur suffisante (par exemple, de au moins 8 atomes de carbone) pour contrebalancer la nature hydrophile de la fraction bétaine de la molécule sont de nouveaux agents germicides, fongicides et tensio-actifs. Ces composés sont aussi d'excellents émulsifiants pour la polymérisation du styrène en émulsion. Tous les produits monomères visés par l'invention sont d'efficaces agents de déplacement des acides et des alcalis. Ils sont donc intéressants dans des réactions chimiques pour lesquelles il est nécessaire d'utiliser un agent tampon.

Les nouveaux polymères et mélanges de polymères visés par l'invention (ou des mélanges de polymères et de monomères) sont intéressants pour constituer des revêtements protecteurs sur des canalisations, des pièces métalliques et analogues, comme le montre l'exemple 43. Les mélanges de matériaux, dont la composition peut être déterminée soit en faisant varier les conditions de réaction, soit en mélangeant différents produits visés par l'invention, sont particulièrement intéressants étant donné qu'ils permettent de fixer avec souplesse les propriétés physiques particulières du produit final. Puisque les polymères visés par l'invention sont solubles dans l'eau, ils sont facilement appliqués à un support métallique donné à partir d'une solution aqueuse par pulvérisation, trempage ou ruissellement. La nature tri-dimensionnelle de ces polymères tend à leur conférer une stabilité thermique relativement bonne lorsqu'on la compare, par exemple, à celle du polystyrène.

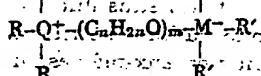
L'invention vise plus particulièrement certains modes d'application, ainsi que certains modes de réalisation, des perfectionnements susvisés; et elle vise plus particulièrement encore, et ce à titre de produits industriels nouveaux, les produits du genre en question comportant application des caractéristiques susdites ou obtenus à l'aide desdits procédés, les dispositifs convenant à la mise en œuvre des procédés spécifiés ci-dessus, ainsi que

les matières et compositions constituées à l'aide de ces produits.

RÉSUMÉ

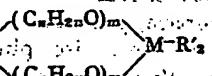
I. L'invention a pour objet des composés caractérisés par les particularités suivantes, utilisées séparément ou en combinaison :

1° Ils possèdent la formule générale développée suivante :



dans laquelle Q est un atome d'azote ou de phosphore rendu quaternaire; M est un atome de bore ou d'aluminium tétracovalent négativement chargé; n est un nombre entier possédant une valeur de 1 à 6; m est un nombre entier possédant une valeur de 1 à 25; R est un radical aliphatic comportant jusqu'à 20 atomes de carbone, benzyle, aminoalcoyle, acylaminoalcoyle; aliphatic; $-(C_nH_{2n}O)_mH$, $-(C_nH_{2n}O)_mM-(R')_3$ ou $-(C_nH_{2n}O)_mM(R')_3]^-Y^+$, où Y est un cation; R' est hydrogène, alcoxy inférieur $-(C_nH_{2n}O)_mQ^+R_3$ ou $-(C_nH_{2n}O)_mQR_3]^-X^+$, où X est un anion; lorsqu'on considère R et R' collectivement avec le Q et le M sur lesquels ils jouent respectivement le rôle de substituants, ils forment un hétérocycle constitué par :

2° Q est un atome d'azote, M est un atome de bore, deux des substituants R sont des radicaux aliphatic comportant jusqu'à 20 atomes de carbone, deux des substituants R' sont des alcoxy inférieurs, et les substituants R et R' restants complètent l'hétérocycle suivant :



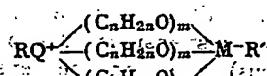
3° Q est un atome d'azote, M est un atome de bore, deux des substituants R sont $-(C_nH_{2n}O)_mH$, deux des substituants R' sont $-(C_nH_{2n}O)_mQ^+R_3$, et les substituants R et R' restants complètent un hétérocycle de même structure que celui indiqué sous 2°;

4° Q est un atome d'azote, M est un atome d'aluminium, un substituant R est hydroxyalcoyle,

un substituant R est benzyle, le substituant R restant est un radical aliphatic comportant jusqu'à 20 atomes de carbone, et les trois substituants R' sont des alcoxy inférieurs;

5° Q est un atome d'azote, M est un atome de bore, les trois substituants R sont $-(C_nH_{2n}O)_mH$, deux substituants R' sont des alcoxy inférieurs, et le substituant R' restant est un hydrogène;

6° Q est un atome de phosphore, M est un atome de bore, un substituant R est $-(C_nH_{2n}O)_mQ^+R_3$, un R' est alcoxy, et les deux substituants R restants et les deux substituants R' restants servent collectivement à former l'hétérocycle suivant :



7° Le composé est de la 2,2-diméthoxy-6-méthyl-6-octadécy-1,3-dioxa-2-bora-6-azacyclooctane bétaine;

8° C'est de la 2,2-diméthoxy-6-bis-(2-hydroxyéthyl)-2-bora-6-aza-1,3-dioxacyclooctane bétaine polymérisée;

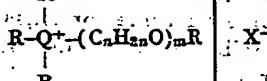
9° C'est de la 2-[benzyl]coco-béta-hydroxyéthyl ammonio] éthoxy-tri-2-propoxy-aluminato bétaine;

10° C'est de la 2-[tris-(2-hydroxyéthyl)ammonio] éthoxydiméthoxyhydroborate bétaine;

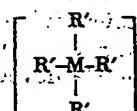
11° C'est de la 1-hydroxyméthyl-4-méthoxy-1-phospho-4-bora-3,5,8-trioxabicyclo[2.2.2]octane bétaine polymérisée.

II. L'invention a également pour objet un procédé pour la préparation de bétaines d'esters métalliques condensées, caractérisé par les particularités suivantes, utilisées séparément ou en combinaison :

12° Il consiste essentiellement à faire réagir, dans un milieu liquide organique inert, un composé possédant la formule suivante :



dans laquelle Q est un atome d'azote ou de phosphore rendu quaternaire; R est un radical aliphatic comportant jusqu'à 20 atomes de carbone, benzyle, aminoalcoyle, acylaminoalcoyle aliphatic ou $-(C_nH_{2n}O)_mH$; n est un nombre entier possédant une valeur de 1 à 6; m est un nombre entier possédant une valeur de 1 à 25, et X^- est un anion, avec un composé possédant la formule :



dans laquelle M est un atome de bore ou d'aluminium tétravalent négativement chargé; R' est un hydrogène ou un alcoxy inférieur, et Y est un cation;

13° On effectue la réaction à une température comprise entre -195° et 250° ;

14° On effectue la réaction sous une pression inférieure à la pression atmosphérique, à une température comprise entre 125° et 250° , et l'on obtient des produits polymères;

15° On effectue la réaction à une température

comprise entre 0° et 60° , et l'on obtient des produits monomères;

16° On condense des bétaines d'esters métalliques produites par mise en œuvre de tels procédés.

Société dite : KOPPERS COMPANY, INC.

Par procuration :

PASSERAUD, DEVANT, GUTMANN, JACQUELIN

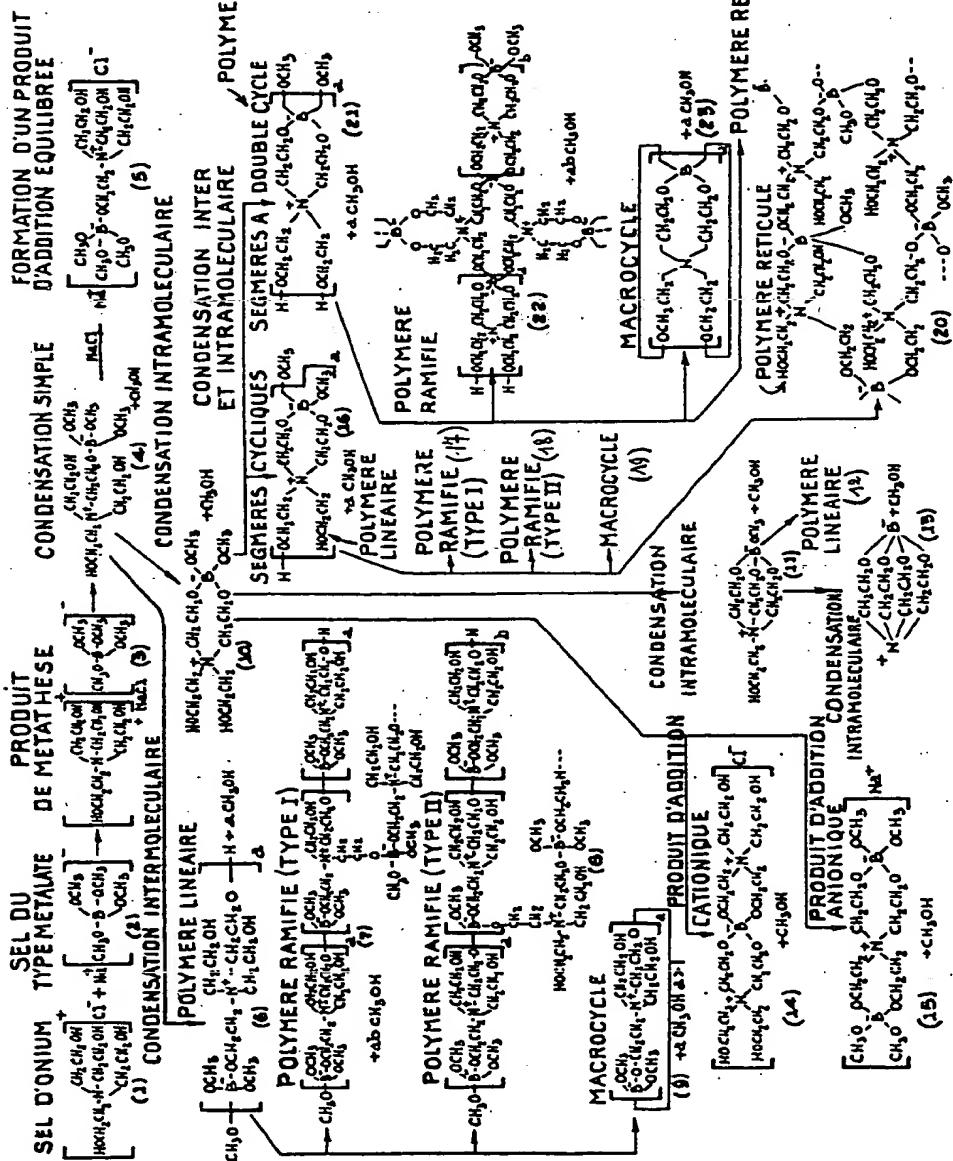
N. 1.287.367

Société dite :

L. P. Lévi-Strauss

Koppers Company, Inc.

卷之三



卷之三

第十一章 俗文化研究

2017-18: The 100th Year of the Chinese Revolution

• [About ADP](#) [Careers](#) [Contact](#) [Help](#) [Privacy](#) [Sitemap](#)

"A. 46.1" April 1944, p. 20.

Contributions to the budget of the state

carried out by the *International Conference on the
Status of the Human Genome Project* (IHC)

• Classification of the species of *Streptomyces* and *Actinomyces*

第二章 亂世之亂

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1950-1951 HIGH SCHOOL

372 of C. *et al.* *Environ Biol Fish* (2007) 78:369–378

Conclusions

JOURNAL OF CLIMATE

- 330 -

中華書局影印

THE CHINESE IN SINGAPORE

1970 JOURNAL OF CLIMATE

وَالْمُؤْمِنُونَ هُمُ الْمُفْلِحُونَ